

Ds-200

DS-200

UNIVERZITET U NOVOM SADU

TEHNOLOŠKI FAKULTET

**"POVEĆANJE OSETLJIVOSTI POTENCIOMETRIJSKE  
STRIPING ANALIZE"**

- doktorska disertacija -

*mr Zvonimir J. Suturović, dipl.ing.*

Novi Sad, 1992. godine



ИРВ. 6р. Д-200

Ključna dokumentacijska informacija
-------------------------------------

*Redni broj*

RBR

*Identifikacioni broj*

IBR

*Tip dokumentacije*

TD

Monografska publikacija

*Tip zapisa*

TZ

Tekstualni štampani materijal

*Vrsta rada*

VR

Doktorska disertacija

*Autor*

AU

Mr Zvonimir J. Suturović

*Mentor/Ko-mentor*

MN

Dr Nikola J. Marjanović, red. prof.

*Naslov rada*

NS

"Povećanje osetljivosti  
potenciometrijske striping analize"

*Jezik publikacije*

JZ

sh/en

*Zemlja publikovanja*

ZP

Jugoslavija

*Uže geografsko područje*

UGP

Vojvodina

*Godina*

GO

1992.

*Izdavač*

IZ

autorski reprint

*Mesto i adresa*

MS

21000 Novi Sad, YU, Bulevar AVNOJ-a 1

*Fizički opis rada*

*(broj poglavlja/strana/lit citata/tabela/slika/grafika/priloga)*

FO (5/124/193/41/16/32/-)

*Naučna oblast*

OB Hemija

*Naučna disciplina*

DI Analitička hemija

*Predmetna odrednica/ključne reči*

PO Elektrohemijska striping analiza, olovo i  
kadmijum, nove tehnike

UDK 543.064: [546.48 + 546.815]:608.1

*Čuva se*

ČU U biblioteci Tehnološkog fakulteta u  
Novom Sadu, 21000 Novi Sad, YU,  
Bulevar AVNOJ-a 1.

*Važna napomena*

VN Nema

*Izvod*

IZ

Razvojem novih tehnika, odnosno metoda potenciometrijske striping analize (PSA), značajno je povećana osetljivost određivanja osnovne modifikacije PSA sa kiseonikom kao oksidansom. Definisane su metode za određivanje olova i kadmijuma u standardnoj elektrohemijskoj ćeliji, tankoslojnoj protočnoj ćeliji i tubularnom protočnom sistemu.

Ostvarena je granica osetljivosti od  $50 \text{ ng/dm}^3$ , uz reproduktivnost od oko 15%, izraženom kao koeficijent varijacije. Tačnost novih tehnika je potvrđena dobrim slaganjem rezultata analiza uzoraka pijaće vode sa rezultatima uporednih analiza izvedenih primenom osnovne modifikacije PSA, kao referentne metode.

Sve analize su izvedene uz primenu kompjuterizovanog striping analizatora domaće konstrukcije i proizvodnje (Tehnološki fakultet, Novi Sad — "Elektrouniverzal", Leskovac).

*Datum prihvatanja teme od strane NN Veća*

DP

17. IV 1990.godine

*Datum odbrane*

DO

*Članovi komisije*

*(Naučni stepen/ime i prezime/zvanje/fakultet)*

KO

Predsednik: \_\_\_\_\_

Član: \_\_\_\_\_

Član: \_\_\_\_\_



FACULTY OF TECHNOLOGY  
UNIVERSITY OF NOVI SAD

Key words documentation

*Accession number*

ANO

*Identification number*

INO

*Document type*

DT

Monographic publication

*Type of record*

TR

Textual material, printed

*Contents code*

CC

Ph.D.thesis

*Author*

AU

M.Sc. Zvonimir J. Suturović

*Menthor,co-Menthor*

MN

D.Sc. Nikola J. Marjanović, prof.

*Title*

TI

"The Sensitivity Increase of the  
Potentiometric Stripping Analysis"

*Language of text*

LT

Serbo-croatian (Roman) (Scr)

*Language of abstract*

LS

Serbo-croatian (Roman) (Scr)/English

*Country of publication*

CP

Yugoslavia

*Locality of publication*

LP

Vojvodina

*Publication year*

PY

1992

*Publisher*

PB

author reprint

*Publ.place*

PL

21000 Novi Sad, YU, Bulevar AVNOJ-a 1



*Physical description*

PD (5/124/193/41/16/32/-)

*Scientific field*

SF Chemistry

*Scientific discipline*

SD Analytical chemistry

*Subject/Key words*

CX electrochemical stripping analysis, lead  
and cadmium, new techniques  
UC 543.064: [546.48 + 546.815]:608.1

*Holding data*

HD Library of Faculty of Technology Novi Sad  
21000 Novi Sad, YU, Bulevar AVNOJ-a 1

*Abstract*

AB

A new and high sensitive techniques (methods) of the potentiometric stripping analysis are developed. Methods for lead and cadmium determination in conventional electrochemical cell, are defined. The detection limit of  $50 \text{ ng/dm}^3$  is obtained, by the reproducibility about 15% (CV). The accuracy of the new techniques is confirmed by good agreements of the results of the tap water analyses, with the results obtained from the same samples analysed by conventional PSA, as reference method. All analyses are carried by a computerized stripping analyzer constructed and made by the Faculty of Technology, Novi Sad and "Elektrouniverzal", Leskovac.

*Accepted by the Scientific Board on*

ASB

17th April 1990

*Defended on*

DE

*Thesis defend board*

*(Degree/name/surname/title/faculty)*

DB

President: \_\_\_\_\_

Member: \_\_\_\_\_

Member: \_\_\_\_\_



*Na ukazanoj pomoći pri izradi doktorske  
disertacije, najsrdačnije se zahvaljujem  
Dr Nikoli Marjanoviću, redovnom  
profesoru Tehnološkog fakulteta iz  
Novog Sada*



# SADRŽAJ

<b>UVOD</b>	<b>1</b>
<b>TEORIJSKI DEO</b>	<b>3</b>
1. ANALIZE TRAGOVA SUPSTANCI	3
1.1. ZNAČAJ I PREDUSLOVI	3
2. ELEKTROHEMIJSKA STRIPING ANALIZA (ESA)	4
2.1. ISTORIJAT	4
2.2. OSOBINE ESA	5
2.3. PROCESI U ESA	6
2.3.0. ELEKTROHEMIJSKA ČELIJA	6
2.3.1. DEAERACIJA	7
2.3.2. KONCENTRISANJE ANALITA	8
2.3.2.1. Koncentrisanje elektrolizom	9
2.3.2.2. Neelektrično koncentrisanje	10
2.3.2.3. Efikasnost koncentrisanja	12
2.3.3. FAZA UMIRENJA RASTVORA	17
2.3.4. FAZA RASTVARANJA DEPOZITA	18
2.3.4.1. Voltametrijske striping tehnike	18
2.3.4.2. Potenciometrijske striping tehnike	30
2.3.4.3. Hronopotenciometrijske striping tehnike	37
2.3.4.4. Striping analiza sa promenom rastvora pre analitičkog koraka ("medium exchange")	38
2.4. PREDNOSTI POTENCIOMETRIJSKE STRIPING ANALIZE U ODNOSU NA VOLTAMETRIJSKE STRIPING TEHNIKE. PRIMENA POTENCIOMETRIJSKE STRIPING ANALIZE U ANALIZI REALNIH UZORAKA	38
2.5. SMETNJE U ELEKTROHEMIJSKOJ STRIPING ANALIZI	40
2.6. RADNE ELEKTRODE U ESA	44
2.6.1. ŽIVINE RADNE ELEKTRODE	44
2.6.1.1. Stacionarne elektrode živine kapi (MDE)	44
2.6.1.2. Tankoslojne živine elektrode	45
2.6.2. ČVRSTE RADNE ELEKTRODE	47
<b>EKSPERIMENTALNI DEO</b>	<b>49</b>
3.0.1. INSTRUMENTACIJA	49
3.0.2. HEMIKA LIJE I RASTVORI	52
3.1. OPŠTI USLOVI ODREĐIVANJA	53
3.1.1. PRIPREMA INERTNOG NOSAČA I FORMIRANJE TANKOSLOJNE ŽIVINE ELEKTRODE	53
3.1.2. USLOVI ELEKTROLITIČKOG KORAKA	53
3.2. NOVE MODIFIKACIJE PSA SA KISEONIKOM KAO OKSIDANSOM	54
3.2.1. PSA SA DELIMIČNOM DEAERACIJOM UZORKA	55
3.2.1.1. Uticaj vremena deaeracije	55
3.2.1.2. Uticaj vremena elektrolize	60
3.2.1.3. Uticaj brzine mešanja rastvora	62
3.2.1.4. Uticaj debljine tankoslojne živine elektrode	64
3.2.1.5. Linearnost analitičkog signala	64
3.2.1.6. Diskusija rezultata ispitivanja PSA-DEA	67
3.2.1.7. Granica osetljivosti PSA-DEA. Analiza realnog uzorka	72
3.2.2. PSA SA KONSTANTNOM INVERZNOM STRUJOM U ANALITIČKOM KORAKU	75
3.2.2.1. Uticaj struje re-redukcije	75
3.2.2.2. Uticaj vremena elektrolize	79

3.2.2.3. Uticaj debljine tankoslojne živine radne elektrode .....	80
3.2.2.4. Uticaj vrednosti pH .....	80
3.2.2.5. Uticaj brzine mešanja rastvora .....	80
3.2.2.6. Primena dve radne elektrode .....	80
3.2.2.7. Linearnost analitičkog signala .....	81
3.2.2.8. Diskusija rezultata ispitivanja PSA-RR .....	83
3.2.2.9. Granica osetljivosti PSA-RR. Analiza realnog uzorka .....	85
3.2.3. PSA U PROTOČNOJ TANKOSLOJNOJ ČELJI .....	88
3.2.3.1. Uticaj prekida protoka .....	89
3.2.3.2. Uticaj protoka na rezultate protočne PSA sa prekidom protoka .....	90
3.2.3.3. Uticaj vremena elektrolize na rezultate protočne PSA sa prekidom protoka .....	92
3.2.3.4. Uticaj uključivanja druge radne elektrode (re2) nakon prekida protoka .....	94
3.2.3.5. Linearnost analitičkog signala protočne PSA sa prekidom protoka .....	95
3.2.3.6. Protočna PSA sa prekidom protoka uz saopštavanje konstantne inverzne struje u analitičkom koraku .....	98
3.2.3.7. Diskusija rezultata ispitivanja PSA u protočnoj tankoslojnoj čelji .....	100
3.2.3.8. Granica osetljivosti PSA u protočnoj tankoslojnoj čelji. Analiza realnog uzorka .....	103
3.2.4. PSA U PROTOČNOJ TUBULARNOJ ČELJI .....	105
3.2.4.1. Uticaj prekida protoka .....	105
3.2.4.2. Uticaj vremena elektrolize na rezultate protočne PSA sa prekidom protoka .....	106
3.2.4.3. Uticaj protoka na rezultate protočne PSA sa prekidom protoka .....	109
3.2.4.4. Linearnost analitičkog signala protočne PSA sa prekidom protoka .....	109
3.2.4.5. PSA u protočnoj tubularnoj čelji, uz prekid protoka i saopštavanje konstantne inverzne struje u analitičkom koraku .....	110
3.2.4.6. Diskusija rezultata ispitivanja PSA u protočnoj tubularnoj čelji .....	112
3.2.4.7. Granica osetljivosti PSA u protočnoj tubularnoj čelji. Analiza realnog uzorka .....	115
<b>ZAKLJUČAK .....</b>	<b>119</b>
<b>LITERATURA .....</b>	<b>121</b>

## UVOD

Sve veći analitički zahtevi sa kojima su početkom sedamdesetih godina bile suočene instrumentalne metode analize i intenzivan razvoj digitalne elektronike, rezultovali su razvojem novih tehnika izuzetno visoke osetljivosti, tačnosti i selektivnosti.

Ekspanzija mikroprocesorske tehnike početkom osamdesetih godina, omogućila je visok stepen automatizacije analitičkih instrumenata i time doprinela jednostavnosti i brzini izvođenja analiza, kao i daljem povećanju osetljivosti i selektivnosti instrumentalnih metoda analize.

U tom cilju, početkom osamdesetih godina, na odeljenju za Instrumentalne metode analize Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, započet je rad na konstrukciji i izgradnji sopstvene instrumentacije za jednu od najosetljivijih instrumentalnih metoda analize - elektrohemijisku striping analizu.

U prvoj fazi istraživanja konstruisan je i izgrađen instrument na bazi analognih integralnih kola. Nakon višegodišnje provere i potvrde instrument je automatizovan primenom digitalne tehnike i mikroprocesora (Tehnološki fakultet, Novi Sad - "Elektrouniverzal", Leskovac) i kao takav se od 1988. godine serijski proizvodi ("STRIPING ANALIZATOR M1").

Eksperimentalni deo magistarskog rada autora ove disertacije, bio je izveden na prototipu "analognog" striping analizatora. Ispravnost, stabilnost i reproduktivnost funkcija analizatora potvrđena je visokom korelacijom eksperimentalnih rezultata sa postojećim i pretpostavljenim zavisnostima. Pored toga, potvrđena je mogućnost njegove primene u sistemu sa različitim tipovima elektrohemijskih ćelija.

Eksperimentalni deo ove disertacije izveden je uz primenu kompjuterizovanog striping analizatora i u njemu su sadržana sva iskustva vezana za konstrukciju, izgradnju i ispitivanje STRIPING ANALIZATORA M1.

Cilj disertacije je bio da se ispita mogućnost povećanja osetljivosti jedne od najjednostavnijih, najbržih i najselektivnijih striping tehnika, potencimetrijske striping analize (PSA) sa kiseonikom kao oksidansom.

Radi ostvarenja postavljenog cilja, ispitaće se mogućnost povećanja osetljivosti PSA u standardnim laboratorijskim uslovima, primenom delimične deaeracije ispitivanog rastvora, na osnovu smanjenja sadržaja kiseonika i "usporavanja" analitičkog koraka.

U istim laboratorijskim uslovima, proveriće se i mogućnost povećanja osetljivosti saopštavanjem konstantne inverzne struje tokom analitičkog koraka. Pretpostavlja se da će se na taj način omogućiti uslovi za dugotrajnu re-redukciju analita i tako produžiti trajanje analitičkog koraka.



Rezultati ispitivanja u protočnoj tankoslojnoj ćeliji, treba da omoguće proveru ideje da se primenom prekida protoka, odnosno fazom umirenja rastvora pre analitičkog koraka, kao i upotrebom dve radne elektrode, poveća osetljivost PSA i maksimalno smanji potrebna zapremina rastvora. Povećanje osetljivosti obe modifikacije bi trebalo biti ostvareno zbog značajne redukcije kiseonika na radnoj elektrodi (elektrodama), tokom faze umirenja rastvora. Uticaj konstantne inverzne struje u analitičkom koraku, biće ispitan i u ovim hidrodinamičkim uslovima.

Zadatak u ovom radu biće i ispitivanje PSA u tubularnoj protočnoj ćeliji, u cilju razvoja metodike i aparature za kontinualni monitoring tragova metala u vodama. Ispitaće se osetljivost novih tehnika PSA u tubularnoj protočnoj ćeliji, zasnovanih na prekidu protoka i primeni konstantne inverzne struje u analitičkom koraku.

Nove tehnike PSA biće proverene u analizi tragova metala u pijaćoj vodi, a rezultati će biti upoređeni sa rezultatima standardne PSA, kao referentne metode.



# TEORIJSKI DEO

## 1. ANALIZE TRAGOVA SUPSTANCI

### 1.1. ZNAČAJ I PREDUSLOVI

Sve veća zagađenost čovekove okoline pesticidima i teškim metalima nameće kao neminovnost određivanje i praćenje njihovog sadržaja, kako u zemljištu, vodama i vazduhu, tako i u prehrambenim i farmaceutskim proizvodima.

Većina pesticida i teških metala su izuzetno otrovni, pri čemu je kontaminacija metalima možda opasnija zbog nemogućnosti njihove biorazgradnje i zbog kumulativnog toksičnog dejstva nekih od njih. Metali kao što su kadmijum, talijum, živa, arsen, olovo i selen spadaju u prvu grupu toksičnih elemenata, a za neke od njih se čak pretpostavlja da su povezani i sa nastankom kancera (1).

Cink, bakar i kalaj su elementi neophodni organizmu, ali ako su prisutni u većim koncentracijama, takođe su toksični.

Značajno je istaći da toksičnost elemenata veoma zavisi od njihovog hemijskog i fizičkog stanja. Na primer, neorganski selen je izuzetno jak otrov, a organski vezan selen esencijalni element sa dokazanom zaštitnom funkcijom (2). Takođe, elementarna živa u tečnom stanju praktično nije otrovna za razliku od njenih para i jedinjenja.

Određivanje tragova metala kao što su bakar, olovo i nikal je takođe značajno, zbog sprečavanja njihovog katalitičkog dejstva u procesima oksidacije i autooksidacije, koji utiču na ispravnost prehrambenih proizvoda i na njihovu održivost.

Na kraju, metali mogu biti značajni indikatori biohemijskih procesa u ćeliji (cink, gvožđe, selen), kao i različitih fizičkih i fizičko-hemijskih procesa. Na primer, tragovi antimona, olova, bakra i barijuma ukazuju na sagorevanje baruta, odnosno upotrebu vatrenog oružja (3), a povišen sadržaj cinka u vodenim sistemima na radioaktivno zagađenje.

U svim navedenim slučajevima od značaja mogu biti sadržaji elemenata koji su manji i od  $0,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , a tako visoku osetljivost, uz odgovarajuću pouzdanost i selektivnost ima samo nekoliko instrumentalnih tehnika: neutron-aktivaciona analiza, plazma-emisiona spektrometrija, bezplamena atomska apsorpciona spektrofotometrija i elektrohemijska striping analiza. Uspešnost i učestanost primene navedenih tehnika je različita, a zavisi od granice detekcije, selektivnosti i reproduktivnosti tehnike, brzine i jednostavnosti metode, kao i cene uređaja i njegove eksploatacije.

Pored pravilnog odabira tehnike i metode određivanja, analitičar mora da vodi računa i o velikom broju faktora koji značajno mogu uticati na dobijanje rezultata i njegovu ispravnost.

Greške najčešće nastaju usled kontaminacije uzorka odredivanim ili smetajućim elementima, ili usled gubitaka određene količine odredivanih elemenata.

Savremena laboratorija za analizu tragova elemenata mora da bude potpuno izolovana od drugih laboratorija i da poseduje predprostorije za odgovarajuću pripremu i dekontaminaciju analitičara. U laboratoriji ne sme da bude prisutan ni jedan metalni deo ili bar ne nezaštićen (grejači), mora vladati nadpritisak i pod mora biti anti-statički. Kvalitet jedne takve laboratorije je definisan "FON-om", odnosno stepenom kontaminacije i stalno se mora kontrolisati.

Hemikalije koje se koriste za pripremu standardnih i pomoćnih rastvora moraju biti visokog stepena čistoće ("SUPRAPUR"-Merck ili "ULTREZ"-Baker). Rastvori sa nedovoljnim stepenom čistoće se moraju prečišćavati elektrolitički uz potencijostatske uslove (4). Voda mora biti bi-ili tridestilovana i bez organskih materija.

Laboratorijsko posuđe i pribor moraju biti od kvalitetnog stakla, polipropilena ili teflona i obavezno se u cilju uklanjanja tragova metala moraju ispirati razblaženom azotnom kiselinom (1:1) (5,6,7). Posude za čuvanje uzoraka i standarda ne smeju biti od stakla zbog njegovih adsorpcionih i desorpcionih osobina, već od polipropilena ili teflona. Za odredivanje fotoosetljivih elemenata (Ag) one moraju biti i zatamnjene.

Greške usled delimičnog ili potpunog gubitka odredivanih elemenata se najčešće javljaju usled neodgovarajućeg postupka pripreme uzorka. Ako priprema uzorka zahteva razgradnju organskog materijala, vrlo su česti gubici zbog suviše visokih temperatura, zbog razaranja u otvorenim sistemima (Hg), zbog nekvalitetnih posuda za razaranje (mogućnost i kontaminacije) i nepotpunog razaranja (5,7).

Greške mogu biti i grubljeg karaktera, ako se koriste netačni standardi (trajnost standarda zavisi od koncentracije), nekalibrisane mikropipete i ako se uzorak ne pripremi dobro, tako da ispitivani element nije u odgovarajućem fizičko-hemijskom stanju.

## 2. ELEKTROHEMIJSKA STRIPING ANALIZA (ESA)

### 2.1. ISTORIJAT

Počeci elektrohemijske striping analize datiraju iz 1931. godine kada je Zbinden (3) najpre deponovao bakar na elektrodi od platine, a zatim ga kvantitativno odredio mereći struju tokom elektrohemijskog rastvaranja.

Nažalost, skoro dvadeset godina se ovoj ideji nije pridavao veći značaj, sve dok 1950. godine Kemula razvojem stacionarne elektrode viseće živine kapi nije zajedno sa Shain-om, Barker-om, Cook-om i Rogers-om, započeo razvoj moderne striping analize (3).

Tokom narednih deset godina intenzivno se radilo na razvoju teorije anodne striping voltametrije (ASV), na elektrodi viseće kapi žive i tankoslojnim živinim elektrodama. Tih godina razvijene su i nove tehnike u okviru anodne striping voltametrije, koje su umesto linearne promene potencijala tokom "striping" koraka, imale promenu potencijala sinusoidnog, trouglastog i pravougaonog karaktera. To je period i intenzivnije primene ESA na realnim uzorcima (3).

Razvoj operacionih pojačavača nakon šesdesetih godina, značajno je doprineo daljem razvoju ESA. Omogućena je izgradnja i komercijalizacija pouzdanih i relativno jeftinih analizatora, i ostvareno povećanje osetljivosti, tehnike zahvaljujući tačnijem i reproduktivnijem saopštavanju i merenju potencijala, struje i vremena.

Početkom sedamdesetih godina, razvoj digitalnih integralnih kola omogućuje razvoj diferencijalno-pulsnih tehnika u okviru ASV, čime je granica osetljivosti pomerena za 2-3 reda veličine.

Sredinom sedamdesetih godina, Jagner i Granelli (8) su objavili rad u kojem se prezentira nova striping tehnika pod nazivom potencimetrijska striping analiza (PSA). Tokom sedamdesetih godina ESA je veoma mnogo primenjivana za analizu tragova metala u različitim uzorcima, a naročito u svim vrstama voda.

Početkom osamdesetih godina, intenzivni razvoj mikroprocesora omogućio je još veću primenu ESA i dalje povećanje njene osetljivosti uvođenjem brojnih modifikacija prvenstveno u analitički korak.

## 2.2. OSOBINE ESA

Elektrohemijska striping analiza je specifična analitička tehnika koja se sukcesivno izvodi u tri koraka.

Prvi korak predstavlja kulonometrijski proces, tokom kojeg se određivani materijal koncentriše na ili u radnoj elektrodi, uz reproduktivno mešanje rastvora. Od definisanosti elektrolize zavisi stepen koncentrisanja analita na ili u radnoj elektrodi, a time i osetljivost kompletne ESA. U drugom koraku analize prekida se mešanje rastvora kako bi se on tokom 15-30 s umirio i time obezbedili uslovi za difuzioni prenos mase u narednom koraku.

Nakon faze umirenja rastvora, prekida se potencijostatska kontrola i nekom od difuzionih elektroanalitičkih metoda se prati rastvaranje analita, koje može biti elektrohemijsko ili hemijsko.

Prva dva koraka su zajednička za sve "striping" tehnike, a one se razlikuju u načinu rastvaranja depozita, odnosno u primenjenoj difuzionoj metodi u trećem, analitičkom koraku. Najčešće se primenjuju voltametrij, potencimetrij i hronopotencimetrij (3,9).

Osetljivost ESA je za 3-5 redova veličina veća od osetljivosti primenjene difuzione metode, što znači da se njome mogu određivati koncentracije i do  $10^{-11}$  mol/dm<sup>3</sup> (3,9).

Tačnost i reproduktivnost ESA se ne razlikuje značajno od tačnosti i reproduktivnosti difuzione metode primenjene u analitičkom koraku (10).

Sadržaji određivanih analita se određuju nekom od relativnih metoda, najčešće metodom dodatka standarda ili kalibracione krive. U vezi sa tim, veoma je bitno da uslovi ESA usva tri koraka budu reproduktivni.

ESA se najčešće koristi za kvantitativno određivanje metala, mada se uspešno primenjuje i za analizu anjona (indirektno) i jedinjenja. Uopšteno rečeno njome se mogu odrediti sve supstance koje posredno ili neposredno učestvuju u elektrodnim procesima.



Posmatrajući principe, mogućnosti i zahteve ESA, i upoređujući je sa ostale tri spomenute mikroanalitičke tehnike, mogu se uočiti nekoliko značajnih osobina:

- velika osetljivost
- visoka selektivnost
- brz i jednostavan postupak određivanja
- mogućnost istovremenog određivanja većeg broja elemenata
- mogućnost ponavljanja analize već analiziranog uzorka
- niska cena eksploatacije
- niska cena neophodne instrumentacije u odnosu na spomenute tehnike

## 2.3. PROCESI U ESA

### 2.3.0. ELEKTROHEMIJSKA ČELIJA

Osnovni delovi elektrohemijske ćelije za striping analizu su tri elektrode, reakcioni prostor, i mešač rastvora.

Troelektrodni sistem čine stacionarna radna, referentna i pomoćna elektroda. Struja protiče između radne i pomoćne elektrode, čime se sprečava polarizacija referentne elektrode do koje bi došlo zbog brzih promena potencijala tokom analitičkog koraka.

Radne elektrode su načešće živine elektrode (živina kap ili film), zatim elektrode od plemenitih metala (Pt, Au), grafitu i staklastog ugljenika.

Najčešće korišćene referentne elektrode su kalomelova i srebro-srebrohloridna, a pomoćna elektroda je gotovo isključivo platinska.

Reakcioni prostor najčešće podrazumeva procesnu posudu od polietilena, stakla, kvarca i teflona, zapremine 10-100 cm<sup>3</sup>. Elektrohemijska striping analiza može da se izvodi i u protočnim sistemima, gde je reakcioni prostor u vidu tankoslojne ćelije ili tubularnog sistema. (3)

Intenzitet i reproduktivnost mešanja rastvora su veoma bitni za tačnost ESA. U klasičnim procesnim posudama mešanje se najčešće izvodi štapnim mehaničkim mešačima ili manje reproduktivnim magnetnim mešačima. Vrsta i efikasnost prenosa mase u protočnim sistemima zavise od geometrije elektrohemijskih ćelija (elektroda) i protoka.

Uzorak koji se želi analizirati striping analizom mora biti u tačnom stanju. Ako je u čvrstom stanju mora se nekim od postupaka pripreme rastvoriti, ekstrahovati ili potpuno razoriti (5, 7). Analiza gasovitih uzoraka zahteva prethodno prikupljanje čestica pomoću različitih filtera, a zatim njihovu razgradnju koncentrovanim kiselinama ili žarenjem (3, 5, 7). Priprema uzoraka (rastvora) za ESA podrazumeva i dodavanje tzv. pomoćnog, indifrentnog elektrolita u visokoj koncentraciji (0,1-0,5 mol/dm<sup>3</sup>), najčešće neke soli (hloridi, nitrati), mineralne kiseline, baze ili pufernog sistema (acetatni, citratni i dr.). Uloga pomoćnog elektrolita je višestruka. Pre svega, njime se obezbeđuje provodljivost rastvora, minimizira migraciona struja i podešava vrednost pH. Ako je pH rastvora kritični faktor analize, kao pomoćni elektrolit se mora koristiti neki puferni sistem. (3, 9)

Pomoćni elektrolit se mora dodati u tolikoj koncentraciji da obezbedi dobru provodljivost i da minimalno kontaminira uzorak. Ako se kao pomoćni elektrolit koristi puferni sistem i ako se određuju sadržaji elemenata ispod 1 µg/dm<sup>3</sup>, neophodno je njegovo elektrolitičko prečišćavanje

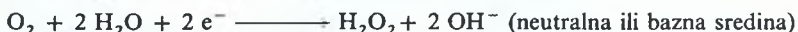
Pomoćni elektrolit svojim sastavom značajno može uticati na selektivnost i osetljivost određivanja. U analizama gde je potrebno ostvariti visoku selektivnost, primenjuje se specifična tehnika izmene elektrolita neposredno pre "striping" faze, tzv. "medium exchange" (3).

### 2.3.1. DEAERACIJA

Rastvorljivost kiseonika u vodenim rastvorima na sobnoj temperaturi i pritisku može da iznosi i do  $10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> (11). Osim što se dobro rastvara u vodi, kiseonik je i elektroaktivan, što kod većine stripping tehnika stvara probleme kako u elektrolitičkom tako i analitičkom koraku.

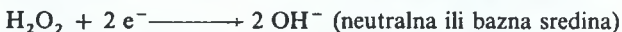
U zavisnosti od pH kiseonik se na radnoj elektrodi redukuje u dva koraka (3,11):

I korak:



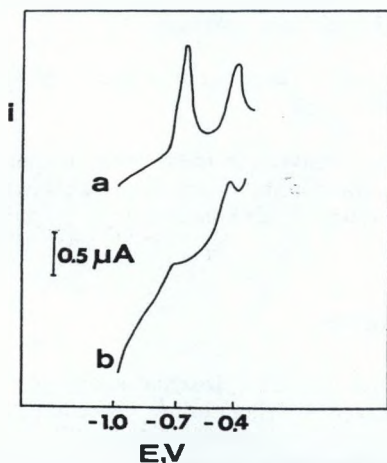
$E_{1/2} \approx 0,05 \text{ V}$  (u odnosu na ZKE)

II korak:



$E_{1/2} = \text{od } -0,5 \text{ V do } -1,3 \text{ V}$  (u odnosu na ZKE)

Posledica elektrohemijske redukcije kiseonika je pojava kiseoničnih talasa, koji u većoj ili manjoj meri "maskiraju" katodnu oblast voltamograma. Na slici 2.1. prikazan je voltamogram dobijen u deaerisanom (a) i nedeaerisanom (b) uzorku (3):



Slika 2.1. Uticaj deaeracije na vrednost analitičkih signala kadmijuma ( $4,6 \cdot 10 \text{ mol/dm}^3$ ) i olova ( $2,7 \cdot 10 \text{ mol/dm}^3$ ) u ESA

Kiseonik stvara smetnje i zbog svoje hemijske reaktivnosti. Kao jako oksidaciono sredstvo on može da oksiduje metale izdvojene na(u) radnoj elektrodi i tako utiče na efikasnost njihovog koncentrisanja. Ova smetnja je u okviru potencijometrijske striping analize iskorišćena za rastvaranje depozita u analitičkom koraku.

Proizvodi elektrohemijske redukcije kiseonika, takođe mogu ometati procese u ESA. Vodonik-peroksid, koji se izdvaja u prvom stepenu redukcije kiseonika, može svojim oksidacionim i redukcionim osobinama uticati na određivanje analite. Mnogo je veći uticaj hidroksilnih jona koji nastaju pri redukciji kiseonika u neutralnoj i baznoj sredini, jer porast vrednosti pH može dovesti do taloženja metalnih jona u okolini radne elektrode i značajnog smanjenja osetljivosti.

Povećanje vrednosti pH u blizini radne elektrode, može nepovoljno uticati i na deponovanje organskih analita, koje je uslovljeno prisustvom hidronijum jona (11).

Ako se kao radne elektrode u ESA koriste živine elektrode (posebno tankoslojne) i ako se one u prisustvu kiseonika nalaze na nultom potencijalu, veoma brzo dolazi do stvaranja kalomela na njihovoj površini (11):



Da bi se sprečili navedeni direktni i indirektni uticaj kiseonika na procese u ESA, on se kod svih voltametrijskih, a u nekim slučajevima i kod potencijometrijskih i hronopotencijometrijskih tehnika, mora uklanjati iz rastvora, pre faze koncentrisanja.

Uklanjanje rastvorenog kiseonika se najčešće izvodi uvođenjem nekog elektroneaktivnog gasa (azot, argon) u ispitivani rastvor.

Gas za deaeraciju mora biti visokog stepena čistoće, naročito po pitanju tragova kiseonika. Uklanjanje tragova kiseonika iz gasa za deaeraciju se najčešće izvodi njegovim provođenjem kroz sistem ispiralica, od kojih se u prvoj najčešće nalazi rastvor vanadijum hlorida ili pirogalola, a u drugoj rastvor elektrolita (3, 9, 11). Provođenjem kroz rastvor pomoćnog elektrolita gas presaturiše, čime se sprečavaju gubici ispraljivih komponenata u ispitivanom rastvoru i obezbeđuje ravnotežu između gasa i rastvora.

Vreme deaeracije zavisi od zapremine rastvora, protoka gasa za deaeraciju i veličine mehurića gasa, a najčešće iznosi 10-15 minuta (3,9).

Uklanjanje kiseonika iz ispitivanog rastvora se može izvesti i hemijskim putem, dodatkom nekog redukcionog sredstva (natrijum-sulfit, askorbinska kiselina). Međutim, ovaj način uklanjanja kiseonika se izbegava zbog moguće kontaminacije i promene vrednosti pH ispitivanog rastvora (3,11).

### 2.3.2. KONCENTRISANJE ANALITA

Faza koncentrisanja je najbitniji proces u ESA. Izuzetno visoka osetljivost određivanju ESA najvećim delom se postiže upravo optimizacijom uslova koncentrisanja. Faktori koji utiču na efikasnost koncentrisanja su brojni, tako da njegova optimizacija zahteva od analitičara dobro poznavanje elektrodnih procesa, hidrodinamičkih uslova, elektrodnih materijala, elektrohemijskih osobina analita i fizičko-hemijskih smetnji.

Koncentrisanje analita se može izvoditi elektrohemijski, što je najčešći slučaj, ili neelekttričnim procesima. Neelekttrično koncentrisanje u okviru ESA se počelo intenzivnije primenjavati početkom osamdesetih godina, zahvaljujući prvenstveno J.Wang-u (3).

### 2.3.2.1. Koncentrisanje elektrolizom

Ovaj najčešće korišćen način koncentrisanja izvodi se pri potencijostatskim ili galvanostatskim uslovima elektrolize, uz intenzivno i reproduktivno mešanje. Elektroliza pri potencijostatskim uslovima se češće primenjuje jer je izbor odgovarajućeg potencijala deponovanja mnogo lakši i pouzdaniji, a pruža i mogućnost selektivnog koncentrisanja.

Način stvaranja depozita zavisi od vrste i fizičko-hemijskog stanja analita, koji određuju elektrodni materijal i uslove koncentrisanja. U analitičkoj praksi se najčešće koriste tri elektrolitička načina koncentrisanja analita:

1. koncentrovanje amalgama
2. formiranje filma metala
3. formiranje teško rastvornog jedinjenja

Prvi način stvaranja depozita se najčešće koristi, i zahvaljujući njemu, odnosno elektrodi živine kapi, ostvaren je veoma brz razvoj ESA nakon 1950. godine. Ovaj način koncentrisanja izvodi se u uslovima katodnog deponovanja, uz upotrebu živinih radnih elektroda u vidu stacionarne kapi ili filma. Primenjuje se za određivanje metala sa redoks potencijalima negativnijim od živinog, uz uslov da grade amalgame. Formiranje amalgama uglavnom zavisi od rastvorljivosti metala u živi, a može se pospešiti većom gustinom struje redukcije i odgovarajućim sastavom ispitivanog rastvora.

Stvaranje depozita u vidu filma na inertnim čvrstim radnim elektrodama primenjuje se za određivanje elemenata sa pozitivnim redoks potencijalima i onih koji ne grade amalgame. Kao radne elektrode se koriste elektrode od plemenitih metala, grafita i staklastog ugljenika. Naizgled jednostavan, ovaj način koncentrisanja zahteva veliku pažnju i iskustvo analitičara. Tačnost i reproduktivnost određivanja u najvećoj meri zavise od kvaliteta pripremljene površine radne elektrode. Kompaktni i reproduktivni depoziti se mogu dobiti samo na homogenoj površini radne elektrode, pripremljenoj uvek na isti način i aktiviranoj do istog stepena.

Potencijal elektrolize pri ovom načinu deponovanja se mora eksperimentalno utvrditi. Naime, potencijal redukcije odredivanog metalnog jona može da bude pozitivniji ili negativniji od onog koji definiše Nernst-ov izraz, zbog fenomena nadnapona i podnapona. Nadnapon se javlja kada je depozit veće debljine, a podnapon kada je površina radne elektrode parcijalno prekrivena monoslojem depozita (3).

Ovaj način deponovanja karakteriše nelinearnost analitičkog signala pri većim koncentracijama analita kada on potpuno prekriva površinu elektrode i pojava višestrukih pikova (platoa) pri rastvaranju depozita kao posledica različite jačine veze između atoma monoatomske sloja i elektrode i atoma u ostalim slojevima depozita. Pojava ovakvih signala odziva zavisi od vrste i koncentracije metala, vremena deponovanja i površinskih fenomena elektrodnog materijala.

I pored velikog broja faktora koji utiču na složenost ovog načina stvaranja depozita, veći broj autora ukazuje na njegov značaj zbog proširenja mogućnosti ESA (12-17).



Za razliku od prva dva načina stvaranja depozita, stvaranje teško rastvornog jedinjenja se najčešće izvodi pri anodnoj polarizaciji radne elektrode i primenjuje se za određivanje anjona, nekih katjona i organskih jedinjenja.

Anjoni (halogenidi,  $S^{2-}$ ,  $Se^{2-}$ , oksianjoni) se indirektno određuju tako što grade teško rastvorne soli sa metalnim jonima ( $Hg^{2+}$ ,  $Ag^{+}$ ), koji nastaju anodnim rastvaranjem radne elektrode. Teško rastvorna so se izdvaja na površini radne elektrode, a u "striping" fazi se rastvara katodnom polarizacijom radne elektrode (17, 18, 19, 20), konstantnom redukcijom strujom (21) ili nekim hemijskim redukcijom sredstvom (22).

Naročito velika pažnja je posvećena određivanju selen katodnom striping voltametrijom zbog otežanih uslova njegovog određivanja drugim instrumentalnim tehnikama. Većina određivanja se zasniva na formiranju živa (II) selenida tokom prvog koraka analize i zatim njegovom rastvaranju tokom redukcionog "striping" koraka (21, 23, 24, 25).

Joni nekih metala (Mn, Pb, Cu, Fe) se takođe mogu indirektno određivati preko formiranja teško rastvornih jedinjenja. Oni se u prvom koraku anodno koncentrišu na radnoj elektrodi kao oksidi ili hidroksidi, zahvaljujući reakciji radne elektrode i pomoćnog elektrolita.

Većina ovih određivanja isključuje mogućnost primene živinih radnih elektroda, zbog ograničenog potencijala anodne polarizacije žive, pa se najčešće koriste elektrode od platine i staklastog ugljenika (26, 27, 28). Neki autori ukazuju na mogućnost primene živinih elektroda u slučaju određivanja gvožđa preko gvožđe(III)-hidroksida (29) i bakra preko bakar(I)-tiocijanata (30).

I organska jedinjenja se mogu anodno koncentrisati na radnoj elektrodi, gradeći teško rastvorna jedinjenja sa živom. Nastali depozit se u analitičkom koraku katodno rastvara u voltametrijskim i hronopotenciometrijskim uslovima.

Na ovaj način se mogu odrediti neciklična organska jedinjenja koja sadrže sumpor (19, 31, 32, 33, 34), ali i jedinjenja tipa flavina i porfirina (19, 35), koja se mogu koncentrisati i adsorpcijom, bez građenja jedinjenja sa elektrodom.

Uopšteno posmatrano, stvaranje depozita u vidu teško rastvorne soli zavisi od kinetike njenog formiranja i njene rastvorljivosti u elektrodnom materijalu. Rastvaranje depozita zavisi od primenjenih uslova difuzionih metoda, ali značajan uticaj imaju i njegova gustina i brzina disocijacije.

Bitno je istaći da se, za razliku od koncentrisanja amalgama, pri deponovanju teško rastvornih jedinjenja osetljivost ESA povećava povećanjem površine radne elektrode, za razliku od koncentrisanja amalgama. Razlog tome je što se depozit teško rastvorne soli ne koncentriše "u", već "na" radnoj elektrodi, pa ona mora imati dovoljno veliku površinu da ne bi došlo do njenog zasićenja i gubitka linearosti analitičkog signala. Tankoslojne elektrode upravo zato imaju ograničenu primenu za stvaranje ovakvih depozita.

#### 2.3.2.2. Neelektrično koncentrisanje

Ovaj način koncentrisanja se primenjuje za određivanje analita koji se ne mogu elektrolitički koncentrisati. Određivani materijal se izdvaja na elektrodi adsorpcijom ili specifičnim reakcijama na hemijski modifikovanim elektrodama.

U prvoj fazi adsorpcione striping analize, molekuli organskih jedinjenja ili površinski aktivnih kompleksa određivanih metala, izdvajaju se na površini radne elektrode u uslovima kontrolisane, nespecifične adsorpcije, uz konvektivni prenos mase i bez saopštene razlike potencijala.

Nakon 15-30 s umirenja rastvora, depozit se desorbuje sa elektrode pod dejstvom promene potencijala i vraća u rastvor. Desorpcija se najčešće izvodi primenom diferencijalno pulsne pvoltametrije ili klasične voltametrije sa linearnom promenom potencijala.

Adsorpciona striping voltametrijia je izuzetno osetljiva tehnika. Granica osetljivosti nekih organskih jedinjenja (riboflavin i tiourea) doseže i do  $10^{-11}$  mol/dm<sup>3</sup> (3, 36).

Gotovo ista osetljivost se postiže i pri određivanju metala preko adsorpcije njihovih površinski aktivnih kompleksa. Ovom tehnikom se mogu odrediti metali koji su teško rastvorni u živi, koji imaju ekstremne redoks potencijale, koji grade intermetalna jedinjenja i čiji se joni ireversno redukuju na površini radne elektrode. Na primer nikl i kobalt se određuju u kompleksu sa dimetilgliksimom (46, 47), uran sa pirokateholom (48), a vanadijum, bakar i gvožđe sa kateholom (49, 36, 50).

Izbor radne elektrode zavisi od vrednosti završnog potencijala analize. Ako se završni potencijal nalazi u katodnoj oblasti, primenjuje se stacionarna elektroda živine kapi (37, 38, 39, 40, 41), a za anodnu oblast elektroda od platine, ugljene paste ili impregniranog grafita (42, 43, 44, 45), u slučaju da je on u anodnoj oblasti potencijala. Desorpcija metalnih kompleksa se uvek odvija u katodnoj oblasti potencijala, pa se za njihovu adsorpciju isključivo koristi elektroda živine kapi. Adsorpciona striping analiza se uvek izvodi u vodenim rastvorima. Većina organskih jedinjenja se intenzivno adsorbujaju upravo zbog svoje hidrofobnosti.

Stepen adsorpcije analita zavisi od pomoćnog elektrolita, elektrodnog materijala, pH, temperature, transporta mase i trajanja adsorpcije. Vreme koje je potrebno za adsorbovanje analita prvenstveno zavisi od njegove koncentracije i efikasnosti prenosa mase. Suviše duga vremena adsorpcije dovode do zasićenja površine radne elektrode, a time i do gubitaka linearnosti analitičkog signala. Uobičajena su vremena adsorpcije 1-5 min za koncentracije analita do  $10^{-7}$  mol/dm<sup>3</sup> i 10-20 min za koncentracije do  $10^{-9}$  mol/dm<sup>3</sup> (36).

Smetnje u adsorpcionoj striping analizi su najčešće uzrokovane prisustvom drugih površinski aktivnih materija u ispitivanom rastvoru i specifičnom adsorpcijom halogenida.

Smetajuća površinski aktivna materija može značajno smanjiti akumulaciju analita, a intenzitet smetnje zavisi od odnosa koncentracija i jačina adsorpcionih sila. Pored toga, desorpcija smetajuće supstance u striping fazi može da dovede do preklapanja strujnih pikova na voltamogramu, što se dešava i u slučaju smeše analita sa bliskim potencijalima desorpcije. Smetnje nastale delimičnim blokiranjem aktivne površine radne elektrode (do 50%) se mogu donekle eliminisati kraćim vremenom desorpcije i odgovarajućim izborom potencijala adsorpcije. U slučaju da smetajuća supstanca blokira veći deo aktivne površine, ona se mora odvojiti od uzorka nekom od hromatografskih metoda (36). Smeša analita sa bliskim potencijalima desorpcije se takođe pre striping analize moraju hromatografski razdvojiti.

Ipak, selektivnost i osetljivost adsorpcione striping analize se može značajno povećati. Zapaženo je da je u slučaju primene radne elektrode od ugljene paste, adsorpcija raznih hidrofobnih organskih jedinjenja praćena njihovom ekstrakcijom (3). Naime, adsorbovana hidrofobna jedinjenja prodiru u elektrodnu pastu, ekstrahuju se u njenom organskom rastvaraču i tako koncentrišu.

Primenjujući ovaj postupak u analizi uzorka sa složenim matriksom, efikasno se mogu eliminisati interferencije površinski aktivnih materija i preklapanja strujnih pikova.

Elektrohemijska striping analiza sa neelektričnim koncentrisanjem, obuhvata i takvo koncentrisanje koje se zasniva na reakciji analita i hemijski modifikovanih elektroda (3). Depozit se najčešće izdvaja uz stvaranje kovalentnih ili jonskih veza između analita i modifikovane elektrode, u uslovima otvorenog striping kola i konvektivnog prenosa mase. Rastvaranje analita u analitičkom koraku se izvodi u uslovima neke voltametrijske tehnike, najčešće diferencijalno pulsne voltametrije.

U cilju reproduktivnosti određivanja, postupci modifikacije i obnavljanja površine radnih elektroda, kao i reakcije analita i elektroda moraju biti potpuno definisani.

Radne elektrode (živa, ugljena pasta, staklasti ugljenik) se modifikuju različitim jedinjenjima sa kompleksirajućim ili jono-izmenjivačkim karakteristikama, koja se vezuju za njihovu površinu adsorpcijom ili kovalentnim vezama kao i prostim nanošenjem ili utrljavanjem. Na primer, bakar se određuje na elektrodi ugljene paste pomešane sa jonoizmenjivačkom smolom (52), ketoni i aldehidi na platinskoj elektrodi od žive ili staklastog ugljenika, modifikovanih sa trioktilfosfin oksidom (54).

Pored velike osetljivosti ove specifične tehnike (do  $10^{-11}$  mol/dm<sup>3</sup>), ona ima i visoku selektivnost zahvaljujući specifičnim reakcijama.

### 2.3.2.3. Efikasnost koncentrisanja

Uticaj faktora karakterističnih za neelektrično koncentrisanje objašnjen je u prethodnom poglavlju tako da će se u ovom poglavlju razmotriti faktori značajni za električno koncentrisanje, koji svakako obuhvataju i faktore neelektričnog koncentrisanja koji nisu prethodno istaknuti.

### POTENCIJAL ELEKTROLIZE

Potencijal elektrolize je najbitniji faktor električnog koncentrisanja. On direktno utiče na količinu izdvojenog depozita, a time na osetljivost i reproduktivnost određivanja. Pored toga saopštavanjem selektivnog potencijala elektrolize može se efikasno sprečiti izdvajanje interferirajućih elemenata.

Potencijal elektrolize mora biti negativniji za 300-500 mV od polarografskog polutalasnog potencijala najnegativnijeg određivanog elementa (9,55,56). Ovaj potencijal je potreban zbog mnogo veće koncentracije metala u elektrodi nego njegovih jona u rastvoru što izaziva smanjenje vrednosti ravnotežnog potencijala kao i zbog omskog pada napona u elektrohemijskoj ćeliji.

Ako se depozit stvara u vidu teško rastvornog jedinjenja, potencijal koncentrisanja mora da omogući rastvaranje elektrodnog materijala ili reakcije elektrode i pomoćnog elektrolita (poglavlje 2.3.2.1.).



Nakon što se na osnovu određivanog analita odredi potrebni potencijal elektrolize, mora se proveriti da li je ta vrednost u opsegu primenljivih potencijala predviđene radne elektrode. Oblast primenljivih potencijala radne elektrode zavisi od vrednosti pH ispitivanog rastvora i sastava elektrolita, pa se i to mora uzeti u obzir. Saopštavanje neodgovarajućeg potencijala elektrolize može imati za posledicu rastvaranje, odnosno nerastvaranje (2.3.2.1.) radne elektrode, trajno razaranje njene strukture, blokiranje površine usled stvaranja oksida, hidroksida i teško rastvornih soli i izdvajanje gasova ( $H_2$ ,  $Cl_2$ ) koje ometa elektrolizu i (ili) razara tankoslojne elektrode. Više reči o ovim smetnjama će biti u poglavlju o radnim elektrodama.

## VREME KONCENTRISANJA

Trajanje elektrolize zavisi od koncentracije analita. Za manje koncentracije analita se moraju primeniti duža vremena elektrolize u cilju izdvajanja veće količine depozita. Proporcionalnost izdvojene količine depozita i vremena elektrolize, uslovljava linearnu zavisnost analitičkog signala od vremena koncentrisanja. Kod voltametrijskih tehnika funkcija može da ima mali odsećak na ordinati, koji se javlja kao posledica dodatnog izdvajanja metala tokom "stripinga".

Mnogo duža vremena elektrolize od onih koja su potrebna za dobijanje definisanih i reproduktivnih analitičkih signala se ne preporučuju, zbog mogućeg formiranja intermetalnih jedinjenja i saturacije radne elektrode (naročito tankoslojne).

## TRANSPORT MASE

Elektroliza ispitivanog rastvora u ESA je pospešena konvektivnim prenosom mase. Konvektivni prenos mase obezbeđuje se mešanjem rastvora (magnetno ili mehaničko), rotiranjem radne elektrode ili protokom rastvora. Mehaničko mešanje rastvora se najčešće izvodi štapnim mešačem ili rotiranjem reakcione posude (10). Način ostvarenja konvektivnog prenosa mase određuje i vrstu primenjene radne elektrode. Rotirajuće radne elektrode su isključivo čvrste ili tankoslojne, kao i elektrode koje se koriste u protočnim sistemima.

Način prenosa mase i hidrodinamički uslovi imaju veliku uticaj na osetljivost i reproduktivnost određivanja. Reprodutivnost ESA je u najvećoj meri zavisna od ponovljivosti uslova prenosa mase. U tom smislu najreproduktivniji uslovi se ostvaruju uz primenu rotirajuće elektrode, svakako uz odgovarajuće hidrodinamičke uslove (brzina rotiranja elektrode, oblik reakcione posude, zapremina ispitivanog rastvora).

Količina izdvojenog depozita na radnoj elektrodi veoma zavisi od efikasnosti konvektivnog prenosa mase, odnosno smanjenja debljine difuzionog sloja uz radnu elektrodu.

Struja koja protiče kroz elektrohemijski sistem tokom elektrolize, menja se po Lingane-ovoj funkciji (57):

$$i_t = i_0 \cdot e^{-kt} \quad \dots 2.1$$

gde je:

$i_t$  — vrednost struje elektrolize u vremenu  $t$

$i_0$  — početna vrednost struje elektrolize

$k$  — konstanta brzine elektrolize

Iz jednačine 2.1. vidi se da konstanta brzine elektrolize treba biti što veća, u cilju izdvajanja što veće količine depozita za kraće vreme.

S obzirom na direktnu zavisnost struje i koncentracije analita jednačina 2.1. se može transformisati, pa je uticaj konstante brzine elektrolize na količinu depozita uočljiviji:

$$C_t = C_0 \cdot e^{-kt} \quad \dots 2.2.$$

gde je:

$C_t$  — koncentracija jona analita u vremenu  $t$

$C_0$  — početna koncentracija jona analita

Konstanta brzine elektrolize zavisi od sledećih faktora (57).

$$k = \frac{A}{V} \cdot \frac{1}{\sigma} \cdot D \quad \dots 2.2.a.$$

gde je:

$A$  — površina radne elektrode [ $\text{cm}^2$ ]

$V$  — zapremina ispitivanog rastvora [ $\text{cm}^3$ ]

$D$  — difuzioni koeficijent analita [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]

$\delta$  — debljina difuzionog sloja [ $\text{cm}$ ]

Najveći uticaj na konstantu brzine elektrolize ima debljina difuzionog sloja, koja se mora maksimalno smanjiti.

Iskorišćenje u elektrolizi ne zavisi od početne koncentracije ispitivanog rastvora (10)

Materijalni bilans u bilo kom momentu elektrolize može se prikazati jednakošću:

$$V_0 \cdot C_0 + V_R \cdot C_R = N \quad \dots 2.3.$$

odnosno

$$C_0 + \frac{V_R}{V_0} \cdot C_R = \frac{N}{V_0} \quad \dots 2.3.a.$$

$V_0$  — zapremina rastvora

$V_R$  — zapremina elektrode (amalgama)

$C_0$  — koncentracija jona analita u vremenu  $t$

$C_R$  — koncentracija redukovano oblika (metala u elektrodi) u vremenu  $t$

$N$  — ukupan broj molova analita

Dalje,

$$C_R = (C_0^{**} - C_0) \frac{V_0}{V_R} \quad \dots 2.3.b.$$

gde je:

$C_0^{**} = \frac{N}{V_0}$  polazna koncentracija jona analita

Iskorišćenje u elektrolizi se može prikazati izrazom:

$$\eta = \frac{V_R \cdot C_R^*}{V_0 \cdot C_0^{**}} \quad \dots 2.4.$$

gde je:

$C_R^*$  — koncentracija redukovanog oblika analita u elektrodi nakon elektrolize

Posmatrajući izraz 2.3.b. na kraju elektrolize ( $C_R = C_R^*$ ) i njegovom zamenom u jednakost 2.4. dobija se:

$$\eta = 1 - \frac{C_0}{C_0^{**}} \quad \dots 2.5.$$

Brzina redukcije metalnog jona tokom elektrolize se može prikazati izrazom (58)

$$-\frac{dC_0}{dt} = \beta_0^* \cdot C_0 - \beta_R^* \cdot C_R \cdot \frac{V_p}{V_0} \quad \dots 2.6.$$

gde je:

$\beta_0^*$  — konstanta brzine redukcije

$\beta_R^*$  — konstanta brzine oksidacije

Zamena izraza 2.3.a. u jednakosti 2.6. dobija se

$$-\frac{dC_0}{dt} = -\beta_R^* \frac{N}{V_0} + C_0 (\beta_0^* + \beta_R^*) \quad \dots 2.7.$$

Nakon rešavanja diferencijalne jednačine 2.7. od vremena  $t=0$  do  $t=t$ , u uslovima da je  $C=C_0^{**}$  kada je  $t=0$  i  $C=C_0$  kada je  $t=t$ , dobija se izraz 2.8.:

$$C_0 = C_0^{**} \cdot e^{-(\beta_0^* + \beta_R^*) \cdot t} + \frac{\beta_R^* \cdot N}{(\beta_0^* + \beta_R^*) \cdot V_0} \left[ 1 - e^{-(\beta_0^* + \beta_R^*) \cdot t} \right]$$

Zamenom jednačine 2.8. u jednačinu 2.5. dobija se sledeća zavisnost:

$$\eta = 1 - e^{-(\beta_0^* + \beta_R^*)t} \cdot \left( 1 + \frac{\beta_R^*}{\beta_0^* + \beta_R^*} \right) + \frac{\beta_R^*}{\beta_0^* + \beta_R^*} \quad \dots 2.9.$$

Uz uslov da je elektroliza ireversan proces ( $\beta_R^* \rightarrow 0$ ), sledi da je:

$$\eta = 1 - e^{-\beta_0^* \cdot t} \quad \dots 2.10.$$

Ako je elektrodna reakcija brža od difuzije, odnosno koncentracija oksidovanog oblika analita na elektrodi teži nuli konstanta brzine redukcije odgovara Lingane-ovoj konstanti elektrolize (k). Na osnovu toga dalje sledi:

$$\eta = 1 - e^{-\frac{A}{V} \frac{D}{\delta} \cdot t} \quad \dots 2.11.$$

Izraz 2.11. potvrđuje da polazna koncentracija analita ( $C_0^{**}$ ) nema uticaja na iskorišćenje u elektrolizi.

Konstanta brzine elektrolize (K) direktno zavisi od difuzionog koeficijenta analita (D). Difuzioni koeficijent zavisi od temperature ispitivanog rastvora i povećava se 2-3%/°C (57). Ovaj postupak ukazuje na neophodnost održavanja konstantne temperature rastvora sa maksimalnim apsolutnim odstupanjem od 0,5 °C.

Temperatura rastvora utiče i na debljinu difuzionog sloja ( $\delta$ ). Povišenjem temperature smanjuje se viskozitet ispitivanog rastvora, a time i debljine difuzionog sloja, što rezultuje povećanjem konstantne brzine elektrolize.

Odnos zapremine rastvora i zapremine radne elektrode treba da bude što veći, u cilju koncentrisanja analita. Ovaj zahtev je u najvećem stepenu ostvaren u slučaju primene tankoslojnih živinih elektroda. Svakako da zapremina rastvora treba biti što manja u cilju povećanja konstante brzine elektrolize. Odnos površine i zapremine radne elektrode, takođe treba biti što veći. Taj odnos je kod elektroda živine kapi najčešće oko 480 ( $V_{\text{kapi}} = 1 \text{ mm}^3$ ), a kod tankoslojnih elektroda 5000 ( $\varnothing 3 \text{ mm}, l = 200 \text{ nm}$ ).

### VREDNOST pH

Osim već spomenutog uticaja vrednosti pH na interval primenljivih potencijala radnih elektroda, ona ima i značajan uticaj na iskorišćenje tokom elektrolize. Vrednost pH ispitivanog rastvora utiče na elektrohemijsko i fizičko stanje analita, odnosno na količinu elektroaktivnog oblika jona i uopšte na prisustvo jona analita u rastvoru. Određivanje veći ne metala u baznoj sredini je neizvodljivo zbog taloženja metalnih jona u obliku njihovih hidroksida (9). Isto tako suviše kisela sredina onemogućuje određivanje nekih analita (elementi sa negativnijim redoks potencijalima, organska jedinjenja) ili utiče na stvaranje hemijskih smetnji. Optimalne vrednosti pH, pomoćni elektroliti i potencijali rastvaranja u ESA nekih elemenata su dati u tabeli 2.1. (3,9).

Pravilnim izborom vrednosti pH može se izvoditi selektivna elektroliza u cilju povećanja selektivnosti ESA, sprečavanju nastanka intermetalnih i kompleksnih jedinjenja ili izdvajanja organskog materijala na površini radne elektrode. Bolja selektivnost analitičkih signala nekih elemenata sa bliskim potencijalima rastvaranja se može ostvariti podešavanjem alkalnih uslova određivanja, pri kojima dolazi do pomeranja potencijala rastvaranja ka negativnim vrednostima (značajno za "striping" fazu), a samim tim i do pomaka potrebnog potencijala elektrolize (značajno za selektivnu elektrolizu). Na primer, olovo se u kiselom medijumu rastvara na oko  $-0,45 \text{ V}$  a u alkalnim na oko  $-0,7 \text{ V}$  ( $\text{HPbO}_2^-$ ) (3,9). Dekompleksiranje nekih metala iz organometalnih kompleksa se može efikasno izvesti sniženjem vrednosti pH, za bakar na primer, ispod vrednosti pH od 2 (9).

Tabela 2.1.

Optimalne vrednosti pH, pomoćni elektroliti  
i potencijali rastvaranja u ESA nekih elemenata

Element	Pomoćni elektrolit	pH	potencijal rastvaranja (V) /ZKE/
Zn	acetatni puffer	4,6	— 1,00
Cd	acetatni puffer	4,6	— 0,57
In	HCl	1,5 — 2,5	— 0,59
Sn	HCl	1 — 2	— 0,49
Tl	acetatni puffer	4,6	— 0,46
Pb	acetatni puffer	4,6	— 0,46
Sb	HCl	1 — 1,5	— 0,18
Cu	HCl	1 — 2	— 0,15
Bi	HCl	0,5 — 1	— 0,06

Neodgovarajuća vrednost pH se može iskoristiti za stvaranje uslova hidrolize i taloženja nekih elemenata ili ireversnih elektrohemijskih procesa. Na primer, kalaj se taloži pri vrednostima  $\text{pH} > 3$ , galijum se ireversno izdvaja na živinoj elektrodi pri  $\text{pH} > 4$ , kao i bizmut u alkalnoj sredini (9).

## OSObine AMALGAMA

Efikasnost formiranja amalgama i njegove osobine imaju uticaj na sve tri faze ESA.

Rastvorljivost metala u živi zavisi od vrste metala i temperature. Ona značajno utiče na brzinu formiranja amalgama, a time i na efikasnost koncentrisanja.

Viskozitet amalgama utiče na difuziju metala rastvorenih u živi, odnosno na brzinu elektrohemijskih reakcije na amalga mskim elektrodama. Difuzioni koeficijenti su veći za elemente sa manjim atomskim prečnikom i rastu sa povišenjem temperature jer se smanjuje viskozitet. U tabeli 2.2. su dati podaci o rastvorljivosti i difuzionim koeficijentima nekih metala u živi, kao i njihovi atomski radijusi (9):

Tabela 2.2.

Rastvorljivost i difuzioni koeficijenti u živi nekih metala

metal	rastvorljivost (% m/m) ; $t = 20^{\circ}\text{C}$	$D^{18}$ ( $\times 10^5 \text{ cm}^2/\text{s}$ ) $t = 25^{\circ}\text{C}$	atomski prečnik (nm)
Zn	1,99	2,4	0,138
Cd	5,3	2,0	0,154
Sn	0,6	1,5	0,162
Tl	42,8	1,18	0,171
Pb	1,1	2,1	0,175
Cu	0,003	1,06	0,128
Bi	1,1	1,5	0,170

Konstante brzine elektrolize na nekim amalgamskim elektroda ma su date u tabeli 2.3. (9).

### 2.3.3. FAZA UMIRENJA RASTVORA

Analitički korak u ESA se najčešće izvodi u uslovima difuzionog prenosa mase. U tom cilju, 15 — 30 s pre rastvaranja depozita, prekida se mešanje rastvora. U slučaju primene živinih radnih elektroda, umirenje rastvora je neophodno i zbog homogenizacije amalgama. Naime, koncentracija metala u kapi ili filmu žive se tokom elektrolize približava paraboličnoj raspodeli, sa većom koncentracijom metala u slojevima elektrode koji su bliži rastvoru (59). Faza umirenja rastvora omogućuje ravnomerniju raspodelu depozita i naročito je značajna ako se primenjuju elektrode živine kapi, jer je kod njih koncentracioni gradijent više izražen nego kod tankoslojnih elektroda.



Tabela 2.3.

Konstante brzine elektrolize na nekim  
amalgamskim elektrodama

metal	pomoćni elektrolit	K (cm/s)
Zn	1 mol/dm <sup>3</sup> KCl	$4 \cdot 10^{-3}$
Cd	1 mol/dm <sup>3</sup> KNO <sub>3</sub>	0,6
Tl	1 mol/dm <sup>3</sup> KNO <sub>3</sub> (pH 2)	0,3
Pb	1 mol/dm <sup>3</sup> KCl (pH 2)	0,2
Cu	1 mol/dm <sup>3</sup> KNO <sub>3</sub>	$4,5 \cdot 10^{-2}$
Bi	1 mol/dm <sup>3</sup> HClO <sub>4</sub>	$3 \cdot 10^{-4}$

Treba imati u vidu da se elektroliza, iako u mnogo manjem stepenu, odvija i tokom faze umirenja rastvora. Ova kratkotrajna elektroliza u difuzionim uslovima prenosa mase je uzrok što funkcija zavisnosti vrednosti analitičkog signala od vremena elektrolize, ne kreće iz koordinatnog početka (3,9,10).

### 2.3.4. FAZA RASTVARANJA DEPOZITA

Depozit analita izdvojen na (u) radnoj elektrodi tokom elektrolitičkog koraka se najčešće rastvara uz promenu potencijala radne elektrode, hemijskim sredstvima (O<sub>2</sub>, Hg<sup>2+</sup>, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Na, hidrohlinon), konstantnu struju i ređe uz primenu konstantnog potencijala. Promena potencijala radne elektrode karakteriše voltametrijske tehnike, hemijska oksidaciona i redukcionalna sredstva potencijometrijske, a konstantna struja hronopotencijometrijske tehnike. Rastvaranje depozita pri konstantnom potencijalu radne elektrode, koji se uspostavlja nakon skokovite promene u odnosu na potencijal elektrolize (hronoamperometrija) se veoma retko koristi u ESA (9). Razlog tome su nelinearna zavisnost struje od koncentracije analita u slučaju primene čvrstih elektroda i velika kapacitetna struja koja se javlja zbog nagle promene potencijala radne elektrode. Ove poteškoće onemogućuju direktno merenje kvantitativne veličine, već se ona dobija integraljenjem površine ispod eksponencijalno opadajuće funkcije zavisnosti struje od vremena. Pored toga hronoamperometrija praktično ne pruža mogućnost određivanja većeg broja analita.

#### 2.3.4.1. Voltametrijske striping tehnike

Voltametrijske tehnike se najčešće primenjuju u analitičkom koraku ESA, a ujedno one omogućuju i najveću osetljivost određivanja. U zavisnosti od smera promene potencijala tokom rastvaranja depozita, razlikuju se anodna i katodna striping voltametrija.

Promena potencijala radne elektrode može biti linearna, sinusoidna, stepenasta i sa četvorougaoim impulsima različito superponiranim na linearnu promenu potencijala.

## STRIPING VOLTAMETRIJA SA LINEARNOM PROMENOM POTENCIJALA

U zavisnosti od prirode depozita, voltametrijski "striping" korak može da ima anodni (češće) ili katodni karakter, te otuda i nazivi anodna ili katodna striping voltametrija. To kom rastvaranja depozita, potencijal radne elektrode se menja po sledećoj funkciji (3,9,60,61):

$$E(t) = E_{cl} \pm Wt \quad \dots 2.12.$$

gde je:

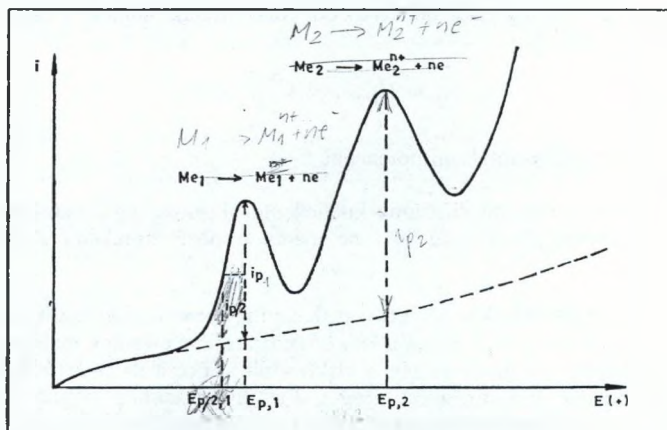
$E_{cl}$  — potencijal elektrolize (početni potencijal u fazi rastvaranja)

$W$  — brzina promene potencijala

$t$  — vreme rastvaranja

Brzina promene potencijala se najčešće kreće u intervalu 10 — 100 mV/s. Veće brzine promene potencijala se izbegavaju zbog velikih kapacitetnih struja.

Rastvaranje depozita, uzrokovano promenom potencijala radne elektrode, dovodi do proticanja struje kroz elektrohemijski sistem, koja se u odnosu na potencijal radne elektrode menja po Gauss-ovoj krivoj normalne raspodele. Izgled klasičnog voltamograma dat je na slici 2.2.:



Slika.2.2. Klasični voltamogram u ESA

Kvalitativna karakteristika na striping voltamogramu je potencijal koji odgovara apscisi maksimuma strujnog pika ( $E_p$ ) ili potencijal na preseku striping pika i normale povučene iz polovine visine pika ( $E_{p/2}$ ), koji je analogan polarografskom polutalasnom potencijalu. Kvantitativna karakteristika je veličina struje pika ili površina ograničena strujnim pikom i baznom linijom.

Zavisnost struje pika ( $i_p$ ) od koncentracije analita je linearna i za elektrode živine kapi data je izrazom ( 62, 63, 64, 65):

$$i_p = K_1 \cdot t_{el} \cdot n^{3/2} \cdot r_0 \cdot D_{Hg}^{1/2} \cdot W^{1/2} \cdot C_0^{**} - K_2 \cdot t_{el} \cdot n \cdot D_{Hg}^{1/2} \cdot C_0^{**} \quad \dots 2.13.$$

gde je:

$t_{el}$  — vreme elektrolize [ s ]

$n$  — broj razmenjenih elektrona

$r_0$  — poluprečnik kapi žive [ cm ]

$D_{Hg}$  — difuzioni koeficijent metala u živi [  $cm^2/s$  ]

$C_0^{**}$  — početna koncentracija metala u živi [  $mol/cm^3$  ]

$K_1, K_2$  — konstante elektrodnih reakcija [  $cm/s$  ]

Drugi član na desnoj strani jednačine 2.13., koji uzima u obzir divergirajuću sfernu difuziju, može se zanemariti ako je brzina promene potencijala dovoljno velika, što je i slučaj u ESA. Takođe, jednačina 2.13. ne uzima u obzir korekciju zbog ograničene zapremine elektrode, tako da je ona korektna samo pri dovoljno brzim promenama potencijala ( $w > 20$  mV/s) i korektnim vremenima elektrolize, čime se ostvaruje uslov da je debljina difuzionog sloja manja od poluprečnika kapi žive.

Jednačina 2.13. ukazuje da je veličina strujnog pika u zavisnosti od kvadratnog korena brzine promene potencijala. Veličina strujnog pika je proporcionalna poluprečniku živine kapi, za razliku od voltametrije analita u rastvoru, kada je ona proporcionalna površini kapi žive (62,63).

Potencijal maksimuma strujnog pika ne zavisi od koncentracije analita u rastvoru, niti od brzine promene potencijala (64):

$$E_p = E_{1/2} - 1,1 \frac{RT}{nF} \quad \dots 2.14.$$

gde je  $E_{1/2}$  — polarografski polutalasni potencijal.

Jednačina 2.14. podrazumeva iste difuzione koeficijente oksidovanog i redukovano oblika metala, zanemaruje efekte sferne difuzije i ne uzima u obzir korekciju zbog ograničene zapremine kapi žive.

Matematički tretman analitičkog koraka ESA, u slučaju primene tankoslojnih živinih elektroda, mora uzeti u obzir efekte koji se javljaju kao posledica njihove veoma male zapremine. De Vries i van Dalen (66,67) su u razmatranjima elektrodnih procesa na elektrodama filma žive debljine od 4  $\mu m$  do 100  $\mu m$ , pošli od drugog Fick-ovog zakona difuzije. Postavljajući određene početne i granične uslove (homogenost koncentracije metala u amalgamu i rastvoru, reversnost elektrodnih procesa, zanemarivanje konvekcije i migracije) ovi autori su numeričkim rešavanjem postavljenih diferencijalnih jednačina, došli do određenih, eksperimentalno potvrđenih zaključaka:

- primenom tankoslojnih živinih elektroda ( $l < 100 \mu m$ ) i malih brzina promene potencijala, zavisnost veličine strujnog pika od brzine promene potencijala se približava linearnoj ( $i_p = fw^\alpha$ ;  $\alpha \rightarrow 1$ , za  $l < 100 \mu m$ ).
- potencijal maksimuma strujnog pika, kao i njegova širina na polovini visine, zavise od debljine sloja žive i brzine promene potencijala. Minimalna širina strujnog pika pri tankim slojevima žive i malim brzinama promena potencijala iznosi 37 mV, što značajno povećava selektivnost određivanja u odnosu na primenu elektroda živine kapi, gde ta vrednost iznosi 101,9 mV.

— nakon svoje maksimalne vrednosti, struja rastvaranja pada do nulte vrednosti, označavajući da se sva količina metala iz amalgama vratila u rastvor.

Roe i Toni (68) su definisali kvalitativne i kvantitativne karakteristike voltamograma za slučaj primene tankoslojnih živinih elektroda debljine  $l < 10 \mu\text{m}$ . Funkcije maksimalnog strujnog pika i odgovarajućeg potencijala važe za oblast malih brzina promene potencijala ( $w < 16,7 \text{ mV/s}$ ) i za uslove mešanja rastvora tokom "stripinga", a izvedene su uz uslov nepostojanja koncentracionog gradijenta, odnosno difuzije u sloju žive:

$$i_p = \frac{n^2 \cdot F^2 \cdot A \cdot l \cdot C_R^* \cdot W}{e} \quad \dots 2.15.$$

i

$$E_p = E_{1/2} + \frac{2,3 RT}{nF} \log \frac{n \cdot F \cdot \delta \cdot l \cdot W}{R \cdot T \cdot D} \quad \dots 2.16.$$

gde je  $e$  — osnova prirodnog logaritma

Funkcije 2.15. i 2.16. koje ukazuju na linearnu zavisnost vrednosti maksimuma strujnog pika od brzine promene potencijala i direktni uticaj debljine sloja žive i brzine promene potencijala na potencijal pika, dobro se slažu sa zaključcima de Vries-a i van Dalena-a.

Važno je napomenuti da vrednost struje na registrovanom voltamogramu ( $i_u$ ), pored struje rastvaranja ( $i_p$ ) obuhvata i tzv. struju "šuma" ( $i_n$ ):

$$i_u = i_p + i_n \quad \dots 2.17.$$

Struja "šuma" negativno utiče na struju rastvaranja, smanjujući visinu, oštrinu i razdvojenost njenih pikova, a obuhvata kapacitetnu struju ( $i_c$ ) i tzv. faradejsku komponentu struje "šuma" ( $i_{n,f}$ ):

$$i_n = i_c + i_{n,f} \quad \dots 2.18.$$

Kapacitetne struja je svakako značajnija komponenta struje šuma. Zbog postojanja električnog dvosloja na granici faza elektroda rastvor (69,70), pri promeni potencijala radne elektrode određena struja mora da protiče kroz "elektrodni kondenzator", kako bi ga punila ili praznila. Ta struja se naziva kapacitetnom; ona ima nefaradejski karakter jer njeno proticanje nije uzrokovano oksidoredukcionim reakcijama.

Kapacitetna struja u striping voltametriji sa linearnom promenom potencijala u funkciji je sledećih veličina (3,9):

$$i_c = A \cdot C_d \cdot W \quad \dots 2.19.$$

gde je:

$A$  — površina elektrode

$C_d$  — diferencijalni kapacitet električnog dvosloja za određeni potencijal



Upoređujući kapacitetnu struju i struju rastvaranja za slučaj primene elektrode živine kapi, dobija se (9):

$$\frac{i_c}{i_p} \cong 2,3 \cdot 10^{-8} \frac{w^{1/2}}{n^{3/2} \cdot C_0^{**}} \quad \dots 2.20.$$

Na osnovu jednačina 2.19. i 2.20. može se zaključiti da je uticaj kapacitetne struje na struju rastvaranja veći što je veća brzina promene potencijala radne elektrode i manja koncentracija analita. Uticaj kapacitetne struje je naročito izražen u slučaju primene elektroda živine kapi (u odnosu na tankoslojne), jer tada osetljivost određivanja, odnosno struja pika raste sa  $r_0$  i  $w^{1/2}$ , (2.13.), a kapacitetna struja sa  $r_0^2$  i  $w$  (2.19.).

Faradejska komponenta struje "šuma" se javlja kao posledica redoks reakcija nečistoća iz rastvora, razgradnje elektrolita (rastvarača) ili reakcija vezanih za sam elektroodni materijal.

Uticaj elektrolita (rastvarača) na faradejske struje "šuma" odražava se u vidu struje redukcije vodonika, struje oksidacije vode (čvrste radne elektrode) ili struje rastvaranja elektrodnog materijala, koje se javljaju u slučaju primene neodgovarajućih potencijala.

Smetnje mogu nastati i u oblasti odgovarajućih potencijala radne elektrode, ako su u rastvoru prisutne elektroaktivne nečistoće (kiseonik). Faradejske struje "šuma" mogu se javiti i kao posledica reakcija na čvrstim elektrodama, i to sa funkcionalnim grupama na površinu radnih elektroda od ugljenika ili sa slojevima oksida na metalnim elektrodama (3).

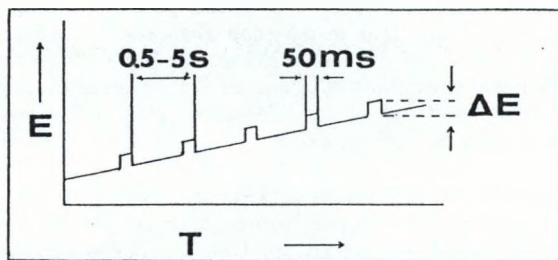
Kao što je već spomenuto, omski pad napona koji se javlja zbog otpora u elektrohemijskoj ćeliji ima uticaja na potencijal elektrolize analita. Međutim, on ima mnogo veći uticaj na korak rastvaranja depozita, jer može značajno da smanji veličinu pika, struje rastvaranja, izazove njegovo "razvlačenje" i pomeri potencijal rastvaranja analita.

Pod uslovom da elektroda nije suviše male zapremine (uticaj omskog pada napona oko tri puta je veći u slučaju primene tankoslojnih živinih elektroda u odnosu na elektrode živine kapi), omski pad napona se može kompenzovati troelektrodnim sistemom do vrednosti od  $20/n$  mV (9).

Osetljivosti određivanja striping voltametrije sa linearnom promenom potencijala doseže "samo" do granice od  $10^{-8}$  mol/dm<sup>3</sup> (3,9), prvenstveno zbog kapacitetne struje. U cilju smanjenja kapacitetne struje i povećanja osetljivosti ESA, razvijen je veći broj voltametrijskih striping tehnika koje nemaju linearnu promenu potencijala tokom faze "stripinga".

## DIFERENCIJALNA PULSNA STRIPING VOLTAMETRIJA

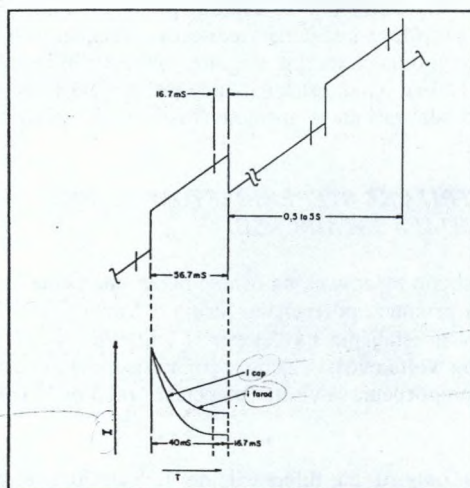
Diferencijalna pulsna (d.p.) striping voltametrija je najosetljivija i danas najviše primenjivana striping tehnika. Za razliku od striping voltametrije sa linearnom promenom potencijala, u d.p. striping voltametriji se primenjuju male brzine promene potencijala  $w=2-10$  mV/s. Faza rastvaranja započinje linearnom promenom potencijala, a zatim se na nju superponiraju pravougaoni impulsi (oko 50 ms), sa amplitudom od 25 mV do 100 mV i učestanosti od 0,5 s do 5 s (3,71, 72, 73,74). Karakter promene potencijala tokom "striping" faze je prikazan na slici 2.3. (3):



Slika.2.3. Naponski signal pobude u d.p. stripping voltametriji

Struja se tokom stripping koraka meri neposredno pre saopštavanja i završetka svakog naponskog impulsa. Struja izmerena neposredno pre saopštavanja naponskog impulsa ( $i_1$ ), instrumentalno se oduzima od one koja je izmerena neposredno pre njegovog završetka ( $i_2$ ). Dobijena razlika struja i saopšteni potencijal koji odgovara struji  $i_2$ , definišu tačku budućeg d.p. voltamogramima.

Oduzimanjem prve vrednosti struje od druge, značajno se smanjuje kapacitetna komponenta u ukupnoj vrednosti struje. Naime, nakon saopštavanja naponskog impulsa, ukupna struja se naglo povećava zbog porasta kapacitetne i faradejske struje, a zatim se one smanjuju različitim brzinama. Faradejska struja se smanjuje tokom vremena sa faktorom  $t^{1/2}$ , a kapacitetna opada eksponencijalno, dakle mnogo brže. To znači, da struja "uzorkovana" neposredno pre završetka impulsa najvećim delom sadrži faradejsku komponentu i da se od nje povrh toga još oduzima kapacitetna komponenta struje "uzorkovane" neposredno pre saopštavanja impulsa. Kapacitetne komponente dveju uzorkovanih struja su praktično jednake, tako da dobijena razlika uglavnom odgovara struji rastvaranja analita (sl.2.4.).



Slika 2.4. Promena kapacitetne i faradejske struje tokom d.p. pobude (75)

Naponski impulsi superponirani na linearnu promenu potencijala imaju i drugi pozitivan efekat na osetljivost određivanja. Deo rastvorenog analita se nakon završetka naponskog impulsa može ponovo deponovati na (u) radnoj elektrodi, a broj ciklusa rastvaranje-deponovanje, zavisi od trajanja impulsa i njihove učestanosti. Što su impulsi frekventivniji osetljivost određivanja (u tom smislu) opada, jer se skraćuje odgovarajući period potencijala re-deponovanja. Trajanje impulsa treba da bude što kraće.

Valenta i saradnici (72) su utvrdili da se maksimalna osetljivost d.p. ESA, uz primenu tankoslojnih živinih elektroda (20–100 nm), ostvaruje pri odnosu učestanosti i trajanju naponskog impulsa koji je jednak ili veći od 10. Utvrđeni odnos omogućuje dovoljan broj "uzorkovanja" struje "stripinga", odnosno smanjenje uticaja kapacitetne struje, a i re-deponovanje, čija se efikasnost značajno može povećati smanjenjem trajanja naponskog impulsa ( $\sim 30$  ms). Isti autori su uz navedene uslove, ostvarili granicu osetljivosti određivanja Cd, Pb i Cu od  $1 \text{ ng/dm}^3$ , što je za oko 1000 puta veća osetljivost od one koja se može postići striping voltametrijom sa linearnom promenom potencijala, uz koeficijent varijacije  $K_v < 20\%$ .

Veličina amplitude naponskog impulsa direktno utiče na povećanje merene struje u d.p. striping voltametrij. U slučaju primene elektroda živine kapi, zbog smanjenja selektivnosti određivanja ne preporučuju se amplitude veće od 50 mV (71). Veće vrednosti amplituda (do 100 mV), koriste se samo u slučaju primene tankoslojnih elektroda, prvenstveno u cilju veće osetljivosti određivanja (71,76). Nedostaci d.p. striping voltametrije su relativno dug analitički korak (2–3 min) i značajan uticaj faradejskih struja šuma, uzrokovanih izdvajanjem nečistoća na radnoj elektrodi. Uticaj faradejskih struja šuma je značajan upravo zbog velike osetljivosti ove tehnike.

### *INTEGRALNA PULSNA STRIPING VOLTAMETRIJA*

Integralna pulsna striping voltametrija ima manju osetljivost od d.p. striping voltametrije i rede se primenjuje. Tokom analitičkog koraka ove tehnike, elektrodnom sistemu se saopštava linearna promena potencijala samo tokom kratkih perioda od oko 50 ms, nakon kojih se radnoj elektrodi ponovo saopštava inicijalna vrednost potencijala, u trajanju od 0,5–5 s (75). Prednost integralne pulsne u odnosu na d.p. striping voltametrij je u mogućnosti eliminisanja faradejskih struja šuma. Naime, vrednost inicijalnog potencijala u integralnoj pulsnoj striping voltametrij može se tako odabrati da se onemoguću izdvajanje nečistoća na radnoj elektrodi.

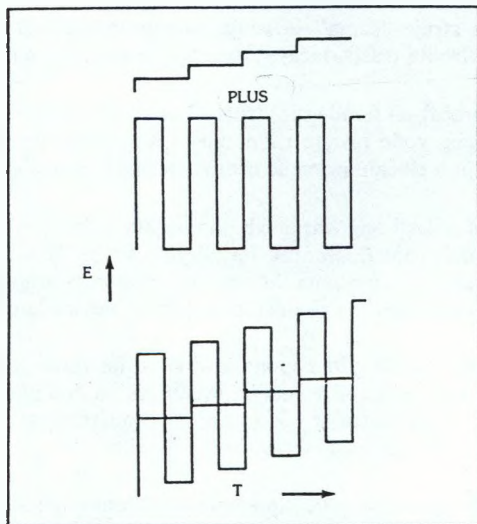
### *STRIPING VOLTAMETRIJA SA STEPENIČASTOM PROMENOM POTENCIJALA (STAIRCASE)*

Ova striping tehnika je takođe zasnovana na osnovi bržeg smanjenja kapacitetne od faradejske struje, ali uz stepeničastu promenu potencijala. Struja se "uzorkuje" nakon saopštenog skoka potencijala, a pre njegovog ustaljenja na "stepenici". Osetljivost određivanja je bliska onoj koju postižu d.p. striping voltametrija. Zbog ograničene selektivnosti, a u cilju postizanja maksimalne osetljivosti, preporučuje se visina "stepenice" od 5 mV i njena minimalna širina od 6 ms (77,78).

Prednost ove tehnike u odnosu na diferencijalno pulsnu je pre svega u mnogo bržem analitičkom koraku (2–3 s), ali je zato efekat re-deponovanja veoma mali.

### STRIPING VOLTAMETRIJA SA PRAVOUGAONIM IMPULSIMA (SQUARE — WAVE)

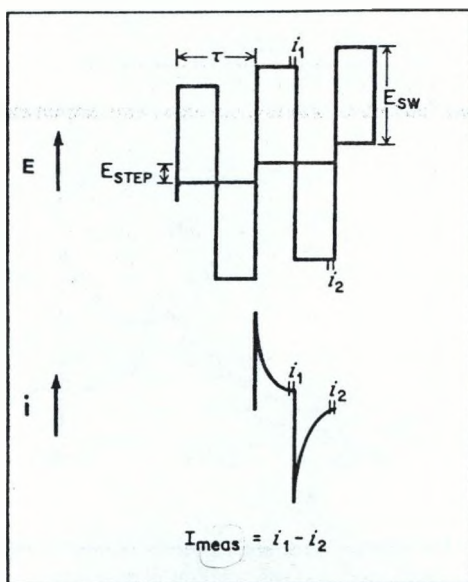
Ovo je striping tehnika izuzetno velike osetljivosti. Osetljivost određivanja ne zaostaje za onom koja se postiže primenom d.p. striping voltametrije, čak može biti i veća zbog značajnog efekta redeponovanja analita. Pored toga nju karakteriše veoma brz analitički korak, sa brzinom promene potencijala od 1 V/s, pa i većom (79). Dakle, "square-wave" voltametrija predstavlja vrlo efikasnu kombinaciju d.p. i striping voltametrije sa stepeničastom promenom potencijala. Naponski signal pobude u "square-wave" voltametriji dobija se superponiranjem simetričnih pravougaonih impulsa na stepeničastu promenu potencijala (sl.2.5.) (79):



Slika 2.5. Nastajanje naponskog signala pobude u "square-wave" striping voltametriji

Na sl.5. bitno je uočiti da reversni puls pravougaone promene potencijala započinje na polovini "stepenice" stepeničaste komponente signala pobude i da on ima najveći uticaj na efekat redeponovanja analita. Karakteristične veličine i način merenja struje tokom "square-wave" signala pobude su prikazane na slici 2.6. (79):





Slika 2.6. Karakteristične veličine u "square-wave" signalu pobude

Frekvencija "square-wave" impulsa odgovara  $\tau^{-1}$  [ Hz ],  $E_{sw}$  je amplituda pravougaonog impulsa, a  $E_{step}$  je visina "stepenice" stepeničaste komponente signala pobude. Uobičajena vrednost frekvencije se kreće oko 100 Hz, a visine "stepenice" oko 2 mV, što rezultuje brzinu promene potencijala od 200 mV/s (79). Veća frekvencija saopštenih impulsa doprinosi povećanju osetljivosti određivanja, ali suviše velike frekvencije ( $f > 500$  Hz) mogu izazvati i gubitak strujnog pika analita, zbog samo delimičnog smanjenja kapaciteta struje tokom tako kratkog impulsa. Uopšteno posmatrano, zbog velike učestanosti impulsa u "square-wave" striping voltametriji, mora se obezbediti dovoljno visoka koncentracija pomoćnog elektrolita, upravo zbog ostvarenja uslova za dovoljno brzo smanjenje kapacitetne struje.

Najčešće vrednosti amplituda pravougaonog impulsa se kreću oko 20 mV (79). Amplituda naponskog impulsa mora biti dovoljno velika u cilju postizanja veće osetljivosti i ostvarenja efekta re-deponovanja, ali ne i suviše velika, zbog smanjenja selektivnosti određivanja.

Struja tokom "square-wave" signala pobude se uzorkuje dva puta tokom svakog "square-wave" impulsa (sl.6.). Prvi put, neposredno pre završetka impulsa "rastvaranja" ( $i_1$ ) a zatim neposredno pre završetka reverznog impulsa "re-deponovanja" ( $i_2$ ). Razlika izmerenih struja  $i_1 - i_2$  je najvećim delom faradejskog karaktera i kao takva se registruje u odnosu na potencijal koji odgovara struji  $i_1$ . U tački " $i_1$ " prevladava faradejska komponenta struje rastvaranja, a u tački " $i_2$ " kapacitetna komponenta (sl.6.). Kao i kod d.p. i "staircase" striping voltametriji i u ovoj tehnici je izmerena struja direktno proporcionalna koncentraciji analita.

#### STRIPING VOLTAMETRIJA SA NAIZMENIČNOM (SINUSOIDNOM) PROMENOM POTENCIJALA (ac)

Ova tehnika na specifičan način "razlikuje" faradejsku i kapacitetnu komponentu ukupne struje rastvaranja depozita. Saopštavanjem "striping" potencijala sinusoidnog karaktera i primenom detektora osetljivih na određenu strujnu fazu, omogućuje se merenje strujnog

signala koji potiče samo od rastvaranja analita. Naime, osetljivost *ac* striping voltametrije se bazira na činjenici da je faradejska komponenta struje rastvaranje izvan "*ac*" faze tokom  $45^\circ$ , a kapacitetna tokom  $90^\circ$ , usled nepostojanja efekta otpora u ispitivanom rastvoru (3). Pored spomenutog, ova tehnika značajno eliminiše uticaj nefaradejske komponente struje šuma, izazvane ireverzibilnim procesima na radnoj elektrodi.

Striping voltametrija sa "*ac*" promenom striping potencijala najčešće se primenjuje sa amplitudom pika 5–20 mV i učestanosti od 10–1000 Hz (3). Njena primena uglavnom podrazumeva čvrste radne elektrode (80,81).

Povećanje selektivnosti određivanja se u okviru ove tehnike može ostvariti njenom specifičnom modifikacijom koja podrazumeva "uzorkovanje" struje nakon svakog drugog "*ac*" impulsa ("second-harmonic *ac*") (82). Iako ovakav način merenja struje rastvaranja doprinosi smanjenju faradejske komponente, njime se izrazito smanjuje uticaj kapacitetne komponente i time doprinosi povećanju selektivnosti.

Teorija "*ac*" striping voltametrije je analogna teoriji "*ac*" voltametrije, po kojoj se veličina strujnog pika povećava sa kvadratnim korenom frekvence naizmeničnog signala i njegovom amplitudom (83,84).

#### *STRIPING VOLTAMETRIJA ZASNOVANA NA ODUZIMANJU STRUJE ŠUMA (SUBTRACTIVE)*

Povećanje osetljivosti analitičkog koraka ESA, ova tehnika ostvaruje merenjem i oduzimanjem struje "šuma" ( $i_n$ ) od ukupne struje rastvaranja ( $i_u$ ). U tu svrhu se najčešće koriste dve radne elektrode, kojima se tokom deponovanja saopštava isti potencijal, ali u različitom trajanju. Razlika između vremena deponovanja saopštenog dvema radnim elektrodama treba biti što veća, a najveća osetljivost se postiže pri nultom vremenu deponovanja za "pomoćnu" radnu elektrodu. Pri navedenim uslovima razlika dveju struja koja se registruje tokom faze rastvaranja, odgovara praktično "čistoj" faradejskoj struji analita ( $i_p$ ), jer je "pomoćna" radna elektroda osetljiva samo na struju "šuma" ( $i_n$ ).

Treba istaći da "SUBTRACTIVE" striping voltametrija, za razliku od prethodno navedenih tehnika, efikasno eliminiše uticaj obe komponente struje "šuma", kapacitetnu ( $i_c$ ) i faradejsku ( $i_{nf}$ ). Zahvaljujući eliminisanju uticaja faradejske komponente struje "šuma", ova tehnika pruža mogućnost jednako osetljivog i selektivnog određivanja i elemenata čiji su potencijali rastvaranja blizu granice primenljivog potencijala radne elektrode. To znači da određivanje cinka neće biti značajno ometano izdvajanjem vodonika pri graničnim uslovima potencijala elektrolize i pH, kao ni određivanje bakra, antimona ili bizmuta anodnim rastvaranjem žive. Iz istog razloga analiza može da se izvodi i u prisustvu veće količine oksidacionih sredstava u ispitivanom rastvoru, kao što su rastvoreni kiseonik i gvožđe(III) joni (85).

Značajno eliminisanje uticaja kapacitetne struje omogućuje primenu velikih brzina promene potencijala u cilju povećanja osetljivosti određivanja, bez posledice u vidu zakrivljenja bazne linije striping voltamograma, karakterističnog za linearnu promenu potencijala. Zahvaljujući navedenim osobinama, ova tehnika omogućuje određivanje sadržaja elemenata ispod  $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , uz vreme deponovanja od samo nekoliko minuta (3–4 min) i brzinu promene potencijala od 200 mV/s (86). Brown i Kowalski (87) su primenjujući ovu tehniku odredili sadržaj osetljivosti za kadmijum i olovo od  $10 \text{ ng}/\text{dm}^3$ .

Osnovni problem u primeni ove tehnike je nemogućnost pripreme dve radne elektrode identične po hidrodinamičkim, morfološkim i elektrohemijskim osobinama. Posledica toga je nepotpuna kompenzacija struje "šuma".

Čak i da su kojim slučajem, obe radne elektrode istih hidrodinamičkih i morfoloških osobina, one će se razlikovati u elektrohemijskim osobinama. Razlog tome je, što je "pomoćna" radna elektroda tokom faze deponovanja najčešće na "nultom" potencijalu, dakle različitom od potencijala "osnovne" radne elektrode.

Postoje dva načina smanjenja ove razlike u elektrohemijskim osobinama dveju radnih elektroda. Prvi podrazumeva saopštavanje istog potencijala deponovanja obema radnim elektrodama (od početka elektrolize), a zatim, neposredno pre "striping" faze, elektrolitičko "čišćenje" "pomoćne" radne elektrode kratkotrajnim naponskim impulcima (88).

Drugi način se zasniva na primeni različite efikasnosti konvektivnog prenosa mase za dve radne elektrode, kojima je saopšten isti potencijal tokom faze deponovanja (89).

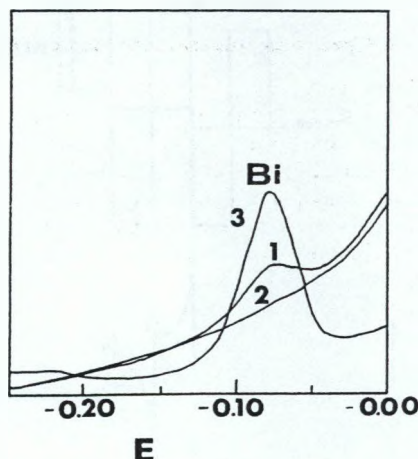
"Subtractive" striping voltametrija se može izvoditi i uz primenu samo jedne radne elektrode, ali je u tom slučaju neophodna pomoć kompjutera (87,90). Naime, posle završenog analitičkog koraka, analiza se ponovi ali sa nultim vremenom deponovanja, a dobijeni volamogram "šuma" se oduzima od memorisanog voltamograma analita. Međutim, čak ni u ovom slučaju se ne ostvaruje potpuna kompenzacija struje "šuma", jer se radna elektroda (naročito tankoslojna) ipak nešto menja od ciklusa do ciklusa. Stepenn promene radne elektrode zavisi od njene čistoće, zapremine, trajanja elektrolize i stepena njenog izlaganja graničnim uslovima rada.

Primena protodne elektrohemijske ćelije i "flow-injection" sistema takođe omogućuje upotrebu samo jedne radne elektrode u okviru "subtractive" striping voltametrije (85). Zahvaljujući mogućnosti odvojene analize uzorka i pomoćnog elektrolita, signal "šuma" se registruje i oduzima od signala analita, pri praktično istim uslovima.

"Subtractive" striping voltametrija najčešće podrazumeva linearnu promenu potencijala tokom analitičkog koraka. Međutim, signali pobude drugačijeg oblika (d.p., staircase), takođe nalaze primenu u okviru ove tehnike, prvenstveno u cilju povećanja osetljivosti (85,91,92).

Mogućnosti kombinacije različitih "striping" tehnika sa "subtractive" analitičkim korakom, su brojne. Jedna od takvih specifičnih kombinacija je prezentovana u radovima Kryger-a i Jagner-a (90,93), u kojima autori primenjuju STRIPING VOLTAMETRIJU SA VIŠESTRUKIM RASTVARANJEM, u kombinaciji sa "subtractive" tehnikom. Striping voltametrija sa višestrukim rastvaranjem podrazumeva veći broj ciklusa rastvaranja (10 — 30) koji se izazivaju brzom linearnom promenom potencijala, a nakon završetka svakog ciklusa radnoj elektrodi se oko 1 s saopštava potencijal deponovanja. Ponovno saopštavanje potencijala deponovanja omogućuje delimično redeponovanje tek rastvorenog analita. Nakon svakog ciklusa rastvaranja dobijeni strujni odziv se memoriše i sabira sa prethodnim. Signali struje "šuma" se nakon elektrolitičkog "čišćenja" radne elektrode, na isti način memorišu i akumuliraju, a zatim se oduzimaju od akumuliranog signala uzorka. Ova specifična kombinovana tehnika omogućuje određivanje sadržaja elemenata od  $0,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  za svega nekoliko minuta.

Na sl.2.7. (3,93) prikazan je efekat oduzimanja signala "šuma" u striping voltametriji za višestrukim rastvaranjem, pri određivanju bizmuta ( $0,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) u morskoj vodi. Strujni odziv (3) predstavlja razliku akumuliranih signala uzorka (1) i "šuma" (2).



Slika 2.7. Efekti oduzimanja signala "šuma" u stripping voltametriji sa višestrukim rastvaranjem

### *STRIPING VOLTAMETRIJA SA PRIKUPLJAJUĆIM EFEKTOM (WITH COLLECTION)*

Striping voltametrija sa prikupljajućim efektom spada u najosetljivije striping tehnike. Zahvaljujući specifičnom eliminisanju uticaja kapacitetne struje, njena osetljivost određivanja doseže granicu od  $10 \text{ ng/dm}^3$  (94). Ipak, ova tehnika nema širu primenu zbog složenosti izrade karakteristične "dvostruke" radne elektrode i dvojnog potenciostata.

"Dvostruka" radna elektroda je najčešće rotirajuća i sastoji se od odvojenih elektroda u vidu diska i koncentrično postavljenog prstena, koje su utisnute u teflonski cilindrični nosač. Elektrode su povezane sa nezavisnim kolima za saopštavanje potencijala i merenje strujnog signala.

Karakteristika ove kombinovane tehnike striping voltametrije i amperometrije je u tome što se analit koncentriše na disk elektrodi, a zatim, tokom "stripinga", re-deponuje i registruje na prstenastoj elektrodi, pri pogodnom konstantnom potencijalu. Veličina signala struje re-deponovanja (mereni signal), zavisi od efikasnosti koncentrisanja analita na disk elektrodi i efikasnosti njegovog ponovnog deponovanja na elektrodi u obliku prstena. Efikasnost redeponovanja je veća što je veća površina "prstena" i manje njegovo rastojanje od "diska" (3).

Kvalitativna karakteristika signala se određuje sa "disk" voltamograma koji se istovremeno registruje.

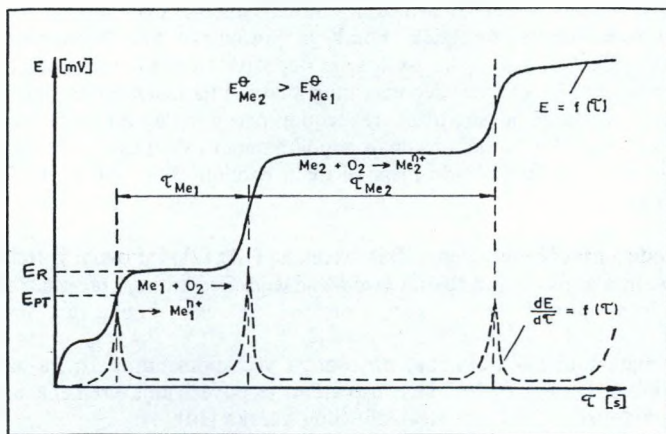
Veoma mala "zakrivljenost" bazne linije voltamograma, dobijenog primenom ove tehnike, objašnjava se nepostojanjem kapacitetne struje, usled konstantnog potencijala na "prikupljenoj", prstenastoj elektrodi (95). Iz istog razloga se u cilju postizanja veće osetljivosti, mogu primeniti veće brzine promene potencijala disk elektrode (95).

"Disk" elektroda se najčešće izrađuje od staklastog ugljenika, a "prstenasta" od staklastog ugljenika ili platine (94). Obe elektrode mogu biti tankoslojne živine elektrode (95, 96).



### 2.3.4.2. Potenciometrijske striping tehnike

Potenciometrijska striping analiza (PSA) je najmlađa od svih striping tehnika. Prezentovana je prvi put 1976. godine, kada su Jagner i Granéli ukazali na mogućnost primene hemijske oksidacije ( $\text{Hg}^{2+}$ ) u analitičkom koraku ESA. Elektrolitički korak PSA je isti kao i kod voltametrijskih striping tehnika. Nakon isteka vremena elektrolize prekida se potencio-statska kontrola i registruje promena potencijala radne elektrode, koja se dešava zbog hemijske oksidacije prikupljenog depozita. Signal odziva je u obliku klasičnog potenciograma (sl.2.8.), sa vremenom oksidacije ( $\tau$ ) kao kvantitativnom i srednjom vrednošću potencijala rastvaranja ( $E_R$ ) ili potencijalom prevojne tačke funkcije ( $E_{PT}$ ), kao kvalitativnom karakteristikom.



Slika 2.8. Signali odziva u PSA

Na slici 2.8. je prikazana i derivativna kriva signala odziva (98) koja olakšava kvantitativno određivanje.

Analitički korak se najčešće izvodi u uslovima konvektivnog prenosa mase u cilju ostvarenja istog transportnog mehanizma tokom oba koraka PSA i "poništanja" negativnog uticaja površinski aktivnih materija i mehurića azota eventualno zadržanih na radnoj elektrodi nakon deaeracije (98–105). Na ovaj način se delimično kompenzuje i uticaj povećanja debljine tankoslojne živine elektrode, na analitički signal uzorka sa dodatnim standardnim rastvorima (slučaj kada je oksidans  $\text{Hg}^{2+}$ ) (98). Eliminisanje spomenutih uticaja zasniva se na činjenici da se "blokiranje" površine radne elektrode ili promena njenih osobina (zapremina, kvalitet), jednako odražavaju na efikasnost deponovanja analita na "dotok" oksidansa tokom faze rastvaranja. Dakle, ako se smanji količina izdvojenog analita na radnoj elektrodi, osetljivost PSA se neće značajno smanjiti, jer će se smanjiti i "dotok" oksidansa, čime se produžava vreme oksidacije.

Ipak, neki autori (10, 106) primenjuju PSA u kojoj se analitički korak izvodi samo uz difuzioni prenos mase. Na taj način se tokom "striping" faze, značajno smanjuje debljina difuzionog sloja i isto tako povećava osetljivost određivanja. Nemogućnost kompenzovanja spomenutih površinskih smetnji zbog različitih debljina difuzionih slojeva tokom elektrolitičkog i analitičkog koraka, najvećim delom se nadoknađuje primenom metode dodatka standarda, formiranjem radne elektrode iz posebnog rastvora i upotrebom nekog drugog oksidacionog sredstva umesto živa (II) jona.

Kao oksidaciona sredstva u PSA se najčešće koriste živa (II) joni, pri određivanju elemenata sa negativnijim redoks potencijalom od žive, i joni  $\text{MnO}_4^-$  ili  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , pri određivanju žive i plemenitijih elemenata (107, 108). Koncentracija oksidacionog sredstva koje se dodaje u uzorak pre neophodne deaeracije, mora biti dovoljno visoka da omogući oksidaciju i najplemenitijeg elementa koji se određuje, ali ne i previsoka, jer se u tom slučaju ubrzava oksidacija (smanjuje osetljivost određivanja) i povećava kontaminacija uzorka. Smatra se (109), da koncentracija oksidacionog sredstva treba biti oko 80 puta veća od ukupne količine metala u rastvoru, svakako samo onih metala koji se pri datim uslovima reversno izdvajaju na radnoj elektrodi.

Danijel Jagner je 1979. godine ukazao na mogućnost upotrebe rastvorenog kiseonika kao oksidansa u PSA (110). Ova specifična modifikacija PSA, ima veliku prednost što isključuje potrebu za deaeracijom, koja je ne samo da značajno produžava trajanje analize već predstavlja i rizik u smislu kontaminacije i blokiranja radne elektrode mehurićima gasa. Iz istih razloga, ova modifikacija PSA se veoma uspešno može primeniti u okviru kontinualnih analiza (monitoringa).

Relativno visok sadržaj rastvorenog kiseonika ( $8-9 \text{ mg/dm}^3$ ) izaziva bržu oksidaciju depozita (manja osetljivost), nego što je to slučaj kada se kao oksidans koriste živa (II) joni. Međutim, osetljivost određivanja se može značajno povećati primenom difuzionih uslova u fazi rastvaranja depozita (10). Ako se tome pridoda mikroprocesorsko registrovanje analitičkog signala ili primeni neka od osetljivijih modifikacija PSA (sa višestrukim rastvaranjem, diferencijalna i dr.), konstatacija D.Jagnera iz 1979. godine (110) da je PSA u nedeaerisanim uzorcima brža od modifikacije sa deaeracijom samo u slučaju određivanja sadržaja do  $25 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ , više ne odgovara.

Sadržaj kiseonika u ispitivanom rastvoru može biti i više od 1000 puta veći od ukupne količine deponovanih metala koje on može da oksiduje. U tom slučaju se može smatrati da rastvaranje depozita predstavlja reakciju prvog reda, odnosno da sadržaj kiseonika u rastvoru nema uticaja na trajanje oksidacije prikupljenog analita. Međutim, ako kiseonik nije u tako velikom višku (koncentracija analita veća od  $50 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ ), mora se obratiti pažnja na moguću promenu njegove koncentracije u rastvoru, najčešće izazvanu promenom temperature i (ili) sastavu pomoćnog elektrolita. Sa porastom temperature (za opseg  $t = 20-30^\circ \text{C}$ ) sadržaj kiseonika se smanjuje oko  $150 \text{ } \mu\text{g/dm}^3/^\circ \text{C}$ , a sa povećanjem sadržaja pomoćnog elektrolita (npr.  $\text{Cl}^-$ , u opsegu od  $5-20 \text{ g/dm}^3$ ,  $t = 25^\circ \text{C}$ ) za oko  $80 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$  po svakom  $\text{g/dm}^3$  elektrolita (111). Prema tome, PSA u nedeaerisanim uzorcima se mora izvoditi uz održavanje temperature rastvora u opsegu  $\pm 0,5^\circ \text{C}$  (3); sadržaj i sastav pomoćnog elektrolita moraju biti nepromenjeni za jednu seriju analiza. Međutim ova dva uslova važe samo ako se sadržaj elemenata određuje metodom kalibracione krive. Metoda dodatka standarda uspešno eliminiše oba spomenuta uticaja; sadržaj i sastav pomoćnog elektrolita se ne menjaju pre početka analize sa dodatim standardom, a i promena temperature rastvora je malo verovatna, zbog relativno kratkih vremena elektrolitičkog i analitičkog koraka.

S obzirom na ranije spomenutu elektrohemijsku aktivnost kiseonika, u okviru ove specifične PSA mora se voditi računa o negativnom uticaju nekih od produkata njegove redukcije kao i o njegovom direktnom (neelektričnom) uticaju.



Što je vrednost pH ispitivanog rastvora bliža neutralnoj usled redukcije kiseonika tokom elektrolize će se u blizini radne elektrode u većem stepenu izdvajati  $\text{OH}^-$  joni, što može izazvati taloženje (hidrolizu) nekih metalnih jona. Da bi se ovaj efekat sprečio, mora se odabrati odgovarajući pH rastvora, odnosno kapacitet pomoćnog elektrolita.

Prisustvo kiseonika u ovoj modifikaciji PSA doprinosi mnogo bržem izdvajanju kalomela na radnoj elektrodi, nego u modifikaciji gde se deaeracija primenjuje. To zahteva što kraći kontakt radne elektrode sa rastvorom koji sadrži hloridne jone, po završetku analize.

Sa druge strane, rastvori nekih soli u kojima je kiseonik slabo rastvoran ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaBr}_2$ ,  $\text{NaBr}$ ), često se primenjuje kao pomoćni elektrolit, u protočnim potencijometrijskim (112, 113, 114, 115) i hronopotenciometrijskim (115, 21, 116) striping analizama, u cilju eliminisanja potrebe za deaeracijom.

Kiseonik veoma teško (sporo) oksiduje živu. Ipak, ako se tankoslojna živina elektroda duže vreme izloži dejstvu vazdušnog kiseonika, on će je postepeno razarati (neujednačeno). Ova napomena važi za obe prethodno upoređene modifikacije PSA, a film žive se određeno vreme (3–5 h), u zavisnosti od debljine, može sačuvati u deaerisanoj bidestilovanoj vodi (10).

Iako su prva istraživanja vezana za primenu PSA u analizi tragova metala bila izvedena na elektrodi živine kapi (97), u daljem razvoju ove tehnike najčešće su primenjivane tankoslojne živine elektrode., a rede elektrode od staklastog ugljenika (27, 107, 108, 113, 114), platine (27) i film zlata (117). Elektrode od staklastog ugljenika se uglavnom koriste u PSA žive i srebra ili u nekim slučajevima redukcione modifikacije PSA, koja će biti kasnije objašnjena.

Vreme rastvaranja, kao kvantitativna karakteristika PSA, je u funkciji sledećih veličina (118):

$$\tau = \frac{C_0^{**} \cdot t_{\text{dep}}}{D_{\text{ox}} \cdot C_{\text{ox}}} \cdot \frac{\delta_2}{\delta_1} \quad \dots 2.21.$$

gde su:

$D_{\text{ox}}$  i  $C_{\text{ox}}$  – difuzioni koeficijent i koncentracija oksidansa

$\delta_1$  i  $\delta_2$  – debljina difuzionih slojeva tokom elektrolitičkog i analitičkog koraka

Kvalitativna identifikacija analita u PSA se, kao i u svim striping tehnikama, zasniva na početnom potencijalu njegovog rastvaranja (118):

$$E_{\text{PT}} = E^\theta + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_0^*}{C_R^*} \quad \dots 2.22.$$

gde je:

$C_0^*$  – koncentracija analita u rastvoru preostala nakon elektrolize

$C_R^*$  – koncentracija redukovano oblika analita u elektrodi, nakon elektrolize

$E_{\text{PT}}$  – potencijal prevojne tačke potencijograma

Navedene zavisnosti (2.21. i 2.22.), omogućuju kvalitativna i kvantitativna određivanja analita, ali zbog zanemarivanja nekih karakteristika realnih elektrodnih procesa ne odgovaraju u potpunosti teoriji PSA. Pre svega one pretpostavljaju nepostojanje koncentracionog gradijenta metala u živi, iako na početku analitičkog koraka postoji koncentracioni gradijent paraboličnog karaktera, sa većom koncentracijom metala u slojevima elektrode bližim rastvoru.

Takođe, navedene jednačine ne uzimaju u obzir eksponencijalno opadajući karakter fluksa rastvorenih metalnih jona i fluksa oksidacionog sredstva, već podrazumevaju njihovu konstantnu vrednost tokom trajanja oksidacije.

Chan i saradnici (119) su prvi izveli nešto obuhvatniji matematički tretman procesa u PSA, definišući ih uz pretpostavljanje linearnog koncentracionog gradijenta metala u živi na početku analitičkog koraka i linearnog fluksa metalnih jona tokom faze rastvaranja. Autori su eksperimentalno proverili izvedene funkcionalne zavisnosti i utvrdili, da one odgovaraju procesima PSA sa fazom rastvaranja u mirnom rastvoru.

Hussam i Coetzee (120) su u svom matematičkom modelu uzeli u obzir parabolični koncentracioni gradijent metala u živi na početku faze rastvaranja, dok su fluks rastvorenih metalnih jona i oksidansa ( $\text{Hg}^{2+}$ ), smatrali konstantnim. Autori su nakon eksperimentalne provere, utvrdili mogućnost primene izvedenih teorijskih zavisnosti za definisanje procesa u PSA sa mešanjem rastvora tokom faze rastvaranja i sa živa (II) jonima kao oksidacionim sredstvom.

Autor ove disertacije je u okviru svog magistarskog rada (10), izveo matematički tretman procesa u PSA, za modifikaciju PSA sa fazom umirenja rastvora pre analitičkog koraka i sa kiseonikom kao oksidansom. Analitički korak je posmatran kao hronopotenciometrijski proces koji je komplikovan reakcijom oksidacije depozita kiseonikom. S obzirom na veliki višak kiseonika u odnosu na količinu deponovanog analita i na rastvaranje depozita u mirnom rastvoru, reakcija oksidacije je smatrana reakcijom prvog reda, odnosno nezavisnom od koncentracije kiseonika. Matematički tretman je podrazumevao nepostojanje koncentracionog gradijenta u filmu žive, imajući u vidu njegovu malu debljinu ( $l > 300 \text{ nm}$ ) i fazu umirenja rastvora (15–30 s).

Kao i kod prethodno navedenih matematičkih tretmana (120,121) i u ovom je fluks rastvorenih metalnih jona smatran konstantnim tokom faze oksidacije. Greška koja proizilazi zbog aproksimacije u ovom slučaju je ipak nešto manja, s obzirom na veliku brzinu rastvaranja depozita.

U okviru ovog matematičkog tretmana, na osnovu već spomenutog izraza za iskorišćenje tokom elektrolitičkog koraka (jedin.2.11.), ostvareno je povezivanje vremena oksidacije kao kvantitativne karakteristike i faktora elektrolitičkog koraka (10):

$$-\ln \left( 1 - \frac{\tau_{ox} \cdot V_R}{C_o^{**} \cdot V_o} \right) = \frac{A}{V} \frac{D}{\delta} t \quad \dots 2.23.$$

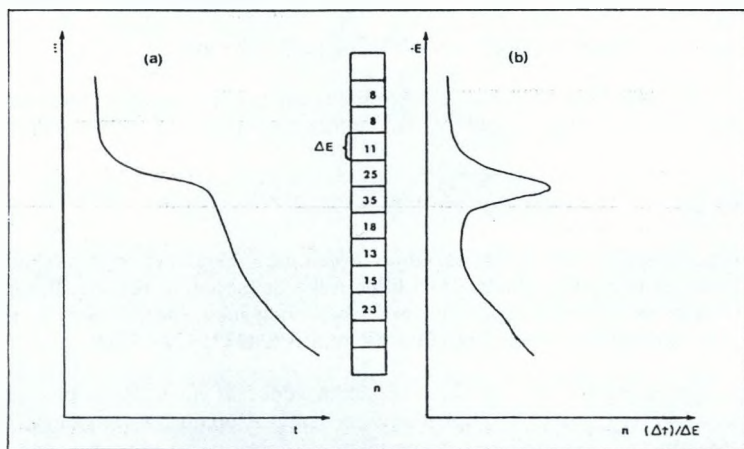
Ispitivanjem uticaja većeg broja faktora elektrolitičkog koraka na vreme i potencijal rastvaranja analita, utvrđena je visoka korelativnost većine izvedenih funkcionalnih zavisnosti i eksperimentalnih rezultata.

Na kraju ovog pregleda matematičkih tretmana procesa u raznim modifikacijama PSA, mora se naglasiti da nijedan nije u potpunosti korektan, jer zanemaruje eksponencijalno opadajući fluks rastvorenih metalnih jona. Rešavanje sistema diferencijalnih jednačina bez zanemarivanja karaktera spomenutog fluksa, za sada nije moguće.

Primena mikroprocesora u striping analizi omogućila je razvoj novih, osetljivijih i selektivnijih tehnika PSA, i približavanje njihovih mogućnosti onima koje imaju najsavremenije voltametriske striping tehnike.

## PSA SA VIŠESTRUKIM RASTVARANJEM (MULTIPLE-SCANNING PSA)

Ova visoko osetljiva i selektivna PSA tehnika (121 – 124) zasniva se na kombinaciji "višestrukog" praćenja potencijala radne elektrode tokom rastvaranje depozita i višestrukog ponavljanja samo "stripping" faze. Princip metode "višestrukog" monitoringa potenciograma, zasniva se na merenju vremena zadržavanja potencijala u svakoj od serija malih intervala potencijala. Vreme zadržavanja potencijala u njegovom određenom segmentu "proverava" se veoma često (i do 30  $\mu$ s) (121, 125) i registruje kao broj zadržavanja u odnosu na potencijal radne elektrode. Ako se potencijal radne elektrode menja monotono sa vremenom, dobijena funkcija je inverzna derivativnoj ( $dt/dE$ ) (123):



Slika 2.9. Signal odziva u PSA registrovan "višekanalnim" načinom

Funkcija (a) predstavlja osnovnu PSA krivu, a funkcija (b) krivu registrovanu "višekanalnim" načinom. Funkcija (a) je integral funkcije (b).  $\Delta E$  je interval "posmatrane" oblasti potencijala, a "n" je broj zadržavanja potencijala  $\Delta E$ . Vrednost  $\Delta E$  zavisi od potrebne selektivnosti i kreće se od 1,2 mV do 10 mV (123, 125).

Kvantitativna karakteristika funkcije (b) je površina zahvaćena pikom, a kvalitativna, potencijal maksimuma pika.

"Višestruki" monitoring faze rastvaranja u PSA, značajno doprinosi povećanju osetljivosti i selektivnosti PSA. Treba uočiti da je ova tehnika u stvari način rada primenjenog kompjutera i da osetljivost i selektivnost određivanja zavise od njegovih mogućnosti, odnosno od brzine obrade informacija i rezolucije te obrade. U vezi sa tim, "višekanalni" način registrovanja PSA krive se više ne ističe, jer se on podrazumeva primenom kompjuterizovanih instrumenata (121 – 125).

Ako se nakon završene oksidacije analita, proces rastvaranje bez prethodne elektrolize ponovi veći broj puta (od 8 do 256), uz primenu "višekanalnog" monitoringa, tehnika se naziva PSA sa višestrukim rastvaranjem (121). Signal odziva kod ove tehnike se dobija kao zbir analitičkih signala "višekanalnog" monitoringa i ima istu kvalitativnu i kvantitativnu karakteristiku.

Povećanje osetljivosti ove tehnike u odnosu na samostalno primenjenu tehniku "višekanalnog" monitoringa, zasniva se na delimičnoj re-redukciji oksidovanog depozita. Ova tehnika podra-



zameva da se rastvaranje depozita odvija u mirnom rastvoru, čime se usporava udaljšavanje jona analita od radne elektrode i omogućuje njihova delimična re-redukcija, uz uslov da se odmah po završetku rastvaranja započne novo. To ujedno podrazumeva i prekid analitičkog koraka, odmah nakon rastvaranja najpozitivnijeg određivanog elementa.

Osetljivost određivanja ove tehnike iznosi oko  $0,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , uz vreme elektrolize od 60 s i 64 puta ponovljen korak rastvaranja. Primenom vremena elektrolize od 30 minuta granica osetljivosti se pomera do  $5 \text{ ng}/\text{dm}^3$ .

Povećanje osetljivosti može se ostvariti i povećanjem brzine oksidacije (veći efekat re-deponovanja) i većim brojem rastvaranja. Povećanje broja rastvaranja utiče na smanjenje selektivnosti (121).

### DIFERENCIJALNA PSA

Ova modifikacija PSA (126), takođe koristi tehniku "više kanalnog" monitoringa i efekat re-deponovanja. "Diferencijalna" PSA je proizašla iz PSA sa višestrukim rastvaranjem, odnosno iz njene specifične modifikacije sa "prekinutim" rastvaranjem (121), koja je primenjivana u slučaju određivanja više elemenata značajno različitih koncentracija ( $\text{Pb} \gg \text{Cd}$ ). U tom slučaju, stepen re-deponovanja negativnijeg elementa (Cd) je manji što je veća koncentracija pozitivnijeg elementa (Pb), odnosno duže njegovo rastvaranje. Eliminisanje ovog efekta ostvareno je ograničenim višestrukim „stripingom“, najpre do potencijala koji omogućuje rastvaranje samo kadmijuma, a zatim do potencijala koji omogućuje oksidaciju i olova. Ovakav način praćenja analitičkog potencijometrijskog koraka je preteča, odnosno grublja verzija "diferencijalne" PSA (DPSA).

Sušтина DPSA je da kontroliše i usporava porast potencijala radne elektrode u analitičkom koraku. Posle prekida potencijostatske kontrole, potencijal radne elektrode se menja za svega 50 – 80 mV, a potom se ponovo uspostavlja kratkotrajna potencijostatska kontrola. Ako je promena potencijala radne elektrode dovoljno brža od difuzije rastvorenog analita, oko elektrode će se formirati već spomenuti region visoke koncentracije jona analita, koji se može delimično re-deponovati, ponovnim saopštavanjem potencijala elektrolize.

Potencijal re-deponovanja je nešto pozitivniji od početnog potencijala elektrolize (za 2 – 40 mV), a vreme re-deponovanja 12 ms (127). Posle kratkotrajne elektrolize ceo ciklus se ponavlja, sve dok se ne oksiduje i najpozitivniji određivani element.

Način registrovanja (višestruki monitoring) i izgled signala odziva u DPSA je isti kao i kod PSA sa višestrukim rastvaranjem, a time i kvalitativne i kvantitativne karakteristike. Za razliku od PSA sa višestrukim rastvaranjem, kod DPSA faza rastvaranja se može izvoditi u uslovima mešanja rastvora, čime se oksidacija ubrzava i povećava efekat re-deponovanja.

Osetljivost određivanja DPSA bitno zavisi od razlike potencijala između dva susedna re-deponovanja ( $\Delta E$ );  $\Delta E$  treba biti što manje, u cilju većeg broja re-deponovanja. Trajanje analitičkog koraka obrnuto je srazmerno veličini "pomaka" potencijala re-deponovanja, a direktno broju određivanih analita. Analitički korak najčešće traje 60 – 80 s.

Odnos veličine "dozvoljenog" porasta potencijala tokom stripinga i razlike potencijala između dva susedna redeponovanja treba biti što veći. Međutim, suviše veliki porast potencijala utiče na smanjenje selektivnosti određivanja.

DPSA je izuzetno osetljiva tehnika. Uz veoma kratko vreme elektrolize od 60 s, ona omogućuje određivanje elemenata i do koncentracije od  $5 \cdot 10^{-10} \text{ mol}/\text{dm}^3$ , uz koeficijent varijacije  $K_v = 10\%$  (126).

Mikroprocesorska obrada procesa rastvaranja u PSA, omogućuje i jednostavno eliminisanje uticaja kapacitetne struje. Kapacitetna struja ima mnogo manje vrednosti u PSA u odnosu na voltametrijske striping tehnike. Ipak, njen uticaj može biti značajan ako je rastvaranje depozita suviše sporo, odnosno ako odnos koncentracije depozita i oksidansa ima veliku vrednost (121, 123). Ovaj zaključak ukazuje na još jednu od prednosti PSA sa kiseonikom kao oksidansom.

Eliminisanje uticaja kapacitetne struje se izvodi oduzimanjem potenciograma uzorka memorisanog nakon vremena elektrolize  $t=0$ , od potenciograma uzorka sa uobičajenim vremenom deponovanja. Uticaj kapacitetne struje je veoma mali kod PSA tehnika sa višestrukim rastvaranjem i re-deponovanjem, a to potvrđuje pojava malih pikova analita na zbirnom potenciogramu pomoćnog elektrolita (121).

### REDUKCIONA PSA

Iako se PSA najčešće koristi za određivanje teških metala, dakle uz katodni elektrolitički i anodni analitički korak, ona se može primeniti i za indirektno određivanje elemenata, podrazumevajući katodni smer rastvaranja. Rastvaranje depozita, koji je u vidu teško rastvor-nog jedinjenja, oksida ili hidroksida, u ovoj tehnici se ostvaruje primenom hemijskog redukci-onog sredstva, odgovarajuće jačine.

Formiranje i rastvaranje ovih depozita koji se u vidu filma nalaze na radnoj elektrodi, izuzetno zavisi od potencijala elektrolize, pH rastvora i vrste elektrodnog materijala (27). Na ovaj način se mogu odrediti elementi koji su teško rastvorni u živi (Se, S, halogeni), ili koji imaju suviše negativne potencijale rastvaranja (Mn). Analitički signal redukcione PSA se ne razlikuje od analitičkog signala oksidacione PSA i ima iste karakteristike. Ova tehnika zbog mogućih značajnih smetnji od strane pomoćnog elektrolita (rastvarača), veoma zavisi od "pomoći" kompjuterske tehnike (127).

Christensen i Kryger (27) su prezentovali mogućnost primene ove PSA za određivanje mangana (II), na elektrodama od platine i staklastog ugljenika. Tokom elektrolize na  $E = 0,6$  V najpre je formiran oksid mangana, a zatim je on dejstvom hidrohinona rastvaran tokom elektrolitičkog koraka. U zavisnosti od pH rastvora (5,6–7,58) potencijal rastvaranja se kretao od 200–400 mV. Eksperimentalno je utvrđena vrednost  $\Delta E/\Delta pH$  od  $-105$  mV. Osetljivost određivanja raste sa porastom vrednosti pH. Autori su postigli osetljivost odre-divanja od  $10^{-7}$  mol/dm<sup>3</sup>, uz vreme deponovanja od 3 minuta.

Christensen sa saradnicima (22) je redukcionu PSA uspešno primenio i za određivanje selen-a, sumpora i halogenih elemenata. Kao radna elektroda je korišćena elektroda živine kapi, velike zapremine. S obzirom da se živa-selenid i živa-sulfid rastvaraju na relativno negativnim potencijalima, za njihovu redukciju je primenjeno jedno od najjačih redukcionih sredstava, amalgamovani natrijum. Redukciono sredstvo je stvarano elektrohemijski iz rastvora koji sadrži uzorak i NaOH (1 mol/dm<sup>3</sup>) kao pomoćni elektrolit. Nakon formiranja reduktanta, analit je prikupljan na radnoj elektrodi, pri pozitivnijem katodnom potencijalu, a zatim rastvaran.

Hloridi, bromidi i jodidi su određivani nakon anodnog deponovanja na živinoj elektrodi, u vidu teško rastvornih soli. Halogenidi žive imaju mnogo pozitivniji potencijal rastvaranja od selenida i sulfida žive, pa je korišćeno mnogo blaže redukciono sredstvo, amalgamovani cink. Uz vreme elektrolize od samo nekoliko sekundi, postignuta je granica osetljivosti reda veličine  $10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup>.

## PSA ELEKTROPOZITIVNIH ELEMENATA

Zahvaljujući mogućnosti praćenja potencijala radne elektrode tokom faze rastvaranja u rastvorima veoma male jonske jačine, PSA se može primeniti i za analizu alkalnih i zemnoalkalnih metala (128). Potencijali deponovanja alkalnih i zemnoalkalnih metala na živinoj radnoj elektrodi su značajno negativniji od katodne granice njene primene (izdvajanje vodonika). Međutim, autori su definisali uslove njihovog određivanja, koristeći organski rastvarač kao pomoćni elektrolit, uz prisustvo svega nekoliko molskih procenata vode. Zajednička karakteristika svih primenjenih organskih rastvarača je težnja ka građenju vodoničnih veza, čime se najvećim delom sprečava intenzivna reakcija vode i stvorenog amalagama (metanol, etanol, etilenglikol, piridin, aceton, ...).

Kao najpovoljnije oksidaciono sredstvo, autori ističu živa (II) jone.

Osetljivost određivanja zavisi od vremena elektrolize i sadržaja vode u pomoćnom elektrolitu. Uz vreme elektrolize od 120 s mogu se odrediti koncentracije natrijuma od  $10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup> (128).

## PROTOČNA PSA

Jedan od najefikasnijih načina ostvarivanja "forsiranog" konvektivnog prenosa mase je proticanje ispitivanog rastvora kroz tankoslojne ćelije ili tubularne sisteme. Primena PSA u protočnim sistemima je veoma zahvalna, pre svega zbog mogućnosti relativno jednostavne automatizacije i efikasnosti kompenzacije uticaja matriksa (112, 129–132).

Kontinualni monitoring tragova metala u različitim vodotokovima, danas postaje neophodnost. Čini se da PSA, i to modifikacija u nedeacrisanim uzorcima, u tom smislu ima veliku prednost u odnosu na voltametrijske striping tehnike i dobru perspektivu primene.

### 2.3.4.3. Hronopotenciometrijske striping tehnike

Hronopotenciometrijska striping analiza (HSA) je rede korišćena striping tehnika. Rastvaranje depozita u ovoj tehnici se odvija saopštavanjem konstantne struje uz praćenje potencijala radne elektrode. Analitička primena HSA datira od 1962. godine kada je Neeb (9–III), određujući talijum na tankoslojnoj živinoj elektrodi, potvrdio linearnu zavisnost tranzicionog vremena od koncentracije analita, teorijski izvedenu od strane Peronea (9–III). Koristeći elektrodu živine kapi, Kemula i Strojek (133), su 1966. godine uporedili voltametrijske i hronopotenciometrijske striping tehnike, dajući osnovne principe i karakteristike HSA sa konstantnim otporom i konstantnom strujom u analitičkom koraku.

Brainina i Vdovina (134) su 1972. godine definisali funkcionalne zavisnosti HSA na čvrstim elektrodama, potvrđujući ih eksperimentalno rezultatima dobijenim pri određivanju srebra (reversni sistem) i kobalta (ireversni sistem) na grafitnoj radnoj elektrodi. Ovim radom je potvrđena linearna zavisnost tranzicionog vremena od koncentracije i u slučaju HSA na čvrstim elektrodama.

Luong i Vydra (135, 136, 14) su primenjujući rotirajuću disk elektrodu od staklastog ugljenika ispitali uticaj većeg broja eksperimentalnih faktora HSA i definisali uslove određivanja za veći broj elemenata. Može se reći, da su ova dva autora doprinela značajnijoj analitičkoj primeni HSA, oslobodivši je stega teorije difuzionih procesa, nasleđenih od hronopotenciometrije.



HSA se danas uglavnom primenjuje za određivanje elemenata koji se ne mogu odrediti potencimetrijskom striping analizom, ili bar ne uz zadovoljavajuće rezultate (Hg, Ag, Se, S, Ni, Co, As, Th, Sc). Instrumentacija je kao i u slučaju savremene PSA kompjuterizovana, i najčešće omogućuje primenu obe tehnike (21, 115, 116, 137, 138).

U poređenju sa savremenim voltametrijskim tehnikama, HSA ima praktično istu osetljivost, zbog mnogo manjeg uticaja kapacitetne struje i kompjuterizovanog praćenja analitičkog koraka (merenje tranzicionog vremena). U pogledu selektivnosti, ona je bliska PSA, i prema tome u značajnoj je prednosti u odnosu na voltametrijske striping tehnike.

S obzirom da se HSA danas najčešće koristi uz upotrebu čvrstih radnih elektroda (staklasti ugljenik, platina, zlato), njena reproduktivnost najviše zavisi od reproduktivnosti pripreme njihovih aktivnih površina. Elektrode od staklastog ugljenika, u tom smislu, imaju velike prednosti (14, 135, 136, 137, 139).

#### 2.3.4.4. Striping analiza sa promenom rastvora pre analitičkog koraka ("medium exchange")

Ova tehnika koja podrazumeva elektrolizu iz ispitivanog rastvora, a analitički korak u pogodnijem elektrolitu, nalazi primenu u okviru svih striping analiza. Primenjuje se u cilju povećanja selektivnosti određivanja elemenata sa bliskim potencijalima rastvaranja, ili u slučaju da matriks uzorka sadrži veću koncentraciju elektroaktivnih vrsta koje ne grade amalgame ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cr}^{6+}$  i dr.).

Tehnika "medium exchange" se može primeniti isključivo u protočnim sistemima, jer zamena rastvora pre analitičkog koraka u klasičnoj elektrohemijskoj ćeliji, ima za posledicu prekid potencijostatske kontrole i izlaganje depozita dejstvu kiseonika, što neminovno dovodi do gubitka značajne količine depozita.

Jedna od najčešćih smetnji u ESA je preklapanje analitičkih signala elemenata sa bliskim potencijalima rastvaranja. U cilju smanjenja uticaja ove smetnje, "medium exchange" se efikasno može primeniti pri određivanju talijuma u prisustvu kadmijuma (citratni pufer) (140), žive u prisustvu bakra (141), bakra u prisustvu bizmuta (142) kao i u drugim slučajevima.

Na isti način, najvećim delom se može eliminisati negativni uticaj redukcije rastvorenog kiseonika ili drugih elektroaktivnih komponenata matriksa koje takođe uzrokuju faradejsku struju "šuma" (21, 44, 112–116, 143, 144).

## 2.4. PREDNOSTI POTENCIOMETRIJSKE STRIPING ANALIZE U ODNOSU NA VOLTAMETRIJSKE STRIPING TEHNIKE. PRIMENA POTENCIOMETRIJSKE STRIPING ANALIZE U ANALIZI REALNIH UZORAKA.

Osobine PSA su detaljno razmatrane u prethodnom tekstu, te će ovom prilikom u cilju preglednosti biti istaknute najznačajnije prednosti ove tehnike u odnosu na voltametrijske striping tehnike:

1. Kvantitativna karakteristika PSA je vreme rastvaranja. Zahvaljujući razvoju tačnih i visokofrekventnih oscilatora i primeni digitalne tehnike, moguće je ostvariti izuzetno osetljiva i tačna merenja vremena. Merenje struje rastvaranja u voltametrijskim tehnikama je složenije, manje osetljivo i manje tačno.
2. Tokom analitičkog koraka PSA prekida se saopštavanje potencijala radnoj elektrodi. Ta osobina čini PSA neosetljivom na smetajuće rastvorene elektroaktivne vrste koje mogu biti prisutne u rastvoru. Iz istog razloga, u ovoj tehnici se ne javlja efekat omskog pada napona, a uticaj kapacitetne struje je veoma mali zbog sporog pražnjenja električnog dvosloja i brzog rastvaranja depozita. Nepostojanje spoljašnjeg električnog uticaja, omogućuje primenu PSA i u praktično nevodenim sredinama.
3. Mogućnost upotrebe rastvorenog kiseonika kao oksidacionog sredstva, isključuje potrebu za deaeracijom, koja značajno utiče na trajanje kompletne striping analize. Pored uštede u vremenu, sprečava se mogućnost kontaminacije uzorka od strane inertnog gasa i omogućuje veoma jednostavna automatizacija procesa u okviru kontinualnog "monitoringa".
4. Mehanizam prenosa mase u elektrolitičkom i analitičkom koraku PSA, je najčešće isti. Mešanjem rastvora i tokom faze rastvaranja, ostvaruje se nepromenjeni dotok oksidacionog sredstva u odnosu na onaj tokom elektrolize, čime se omogućuje značajna kompenzacija, odnosno poništavanje uticaja površinski aktivnih materija ili povećanja zapremine radne elektrode tokom elektrolize, ako se živa (II) joni koriste kao oksidaciono sredstvo. Prisustvo živa (II) jona u rastvoru, tokom elektrolitičkog koraka ima i pozitivan efekat jer se njenom redukcijom obnavlja eventualno oštećena tankoslojna radna elektroda.
5. Tokom rastvaranja depozita određenog analita, potencijal radne elektrode ostaje praktično nepromenjen, sve dok se sva količina izdvojenog analita ne rastvori. Ova osobina PSA omogućuje veoma selektivna određivanja, čak i u slučaju mnogo veće koncentracije manje plemenitog elementa u odnosu na plemenitiji.

Zahvaljujući navedenim prednostima, visokoj osetljivosti i selektivnosti, brzom i jednostavnom postupku, kao i jeftinoj eksploataciji, potenciometrijska striping analiza danas nalazi veliku primenu u analizi tragova metala u najrazličitijim uzorcima.

Od 1976. godine do danas definisane su brojne metode za određivanje različitih metala u različitim uzorcima primenom ove tehnike. Tačnost metoda potvrđena je uporednim analizama koje su izvedene tehnikama kao što su neutron aktivaciona analiza, ICP atomska emisiona spektrometrija, bezplamena atomska apsorpciona spektrofotometrija i d.p. striping voltametrija, kao i analizama referentnih uzoraka.

Elementi koji se najčešće određuju PSA su cink, kadmijum, olovo, bakar, kalaj, antimon, bizmut i živa, a definisane metode se odnose na uzorke voda (98, 102, 109, 117, 131), različitih alkoholnih i bezalkoholnih pića (101, 103, 104, 129, 130), mleka (105, 132), bioloških materijala (99, 114, 126) i dr.

Na značaj i stepen eksploatacije ove tehnike ukazuje i komercijalna proizvodnja specijalizovanih instrumenata za PSA. Na primer, renomirani proizvođač elektroanalitičke opreme "Radio-metar" (Danska) proizvodi već drugu generaciju sistema za potenciometrijsku striping analizu ("ISS 820" i "TraceLab").

## 2.5. SMETNJE U ELEKTROHEMIJSKOJ STRIPING ANALIZI

Najčešće smetnje koje se mogu javiti u ESA nastaju zbog formiranja intermetalnih jedinjenja, preklapanja potencijala rastvaranja određivanih elemenata i usled prisustva organskih jedinjenja.

### FORMIRANJE INTERMETALNIH JEDINJENJA

U okviru ESA, velika pažnja se mora posvetiti sprečavanju ili kompenzaciji negativnih efekata građenja intermetalnih jedinjenja tokom elektrolize ispitivanog rastvora. Intermetalna jedinjenja mogu nastati između metala koncentrovanih u živinim elektrodama ili između elektrodnog materijala (čvrste elektrode) i deponovanih metala. Najveći broj intermetalnih jedinjenja gradi bakar, a najznačajnija za ESA su jedinjenja sa Zn, Cd, Ga, In, Tl, Mn, Sn, Sb, Ag i Ni. Karakteristična su i intermetalna jedinjenja koja nastaju između Ag—Cd, Ag—Zn, Co—Zn, Fe—Mn, Mn—Ni, Hg—Co, Hg—Ni, Hg—Mn i dr. (3). Utvrđeno je da je stabilnost intermetalnih jedinjenja tim veća što je veća razlika između osobina elemenata koji ih grade (3). U cilju eliminisanja ili kompenzacije ovih smetnji, veoma je važno poznavati stehiometriju građenja intermetalnih jedinjenja, koja je najčešće veoma složena (145).

Formiranje intermetalnog jedinjenja Zn—Cu, predstavlja jednu od najčešćih smetnji u ESA, s obzirom na prisutnost oba elementa u većini realnih uzoraka. Istovremeno izdvajanje cinka i bakra u živinim elektrodama dovodi do stvaranja Cu—Zn amalgama koji pored jedinjenja Cu—Zn sadrži i teže disocirajuća jedinjenja oblika Cu—Zn<sub>x</sub> (146). Navedena jedinjenja se rastvaraju na potencijalima bliskim potencijalu rastvaranja bakra izazivajući značajno povećanje striping signala bakra i smanjenje signala cinka.

Intenzitet smetnje zavisi od odnosa koncentracija bakra i cinka u ispitivanom uzorku, od zapremine živine elektrode i potencijala elektrolize. Ako je koncentracija bakra dvostruko veća od koncentracije cinka u ispitivanom rastvoru i ako se ESA izvodi uz primenu tankoslojne živine elektrode, striping signal cinka se neće ni pojaviti (147). Tankoslojne živine elektrode su podložnije uticaju ovih smetnji u odnosu na elektrode živine kapi, zbog svoje značajno manje zapremine, odnosno zbog visokog stepena koncentrisanja analita (84).

Upravo na toj osnovi se zasniva najjednostavniji način smanjenja uticaja ovih smetnji. Primenom elektroda u obliku živine kapi i analitičkih tehnika visoke osetljivosti (diferencijalno pulsne) koje zahtevaju veoma kratak elektrolitički korak, u velikoj meri će se smanjiti količina intermetalnog jedinjenja koje može nastati u određenim eksperimentalnim uslovima naročito ako je sadržaj analita reda veličine  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  (148). Isti autori (153) su utvrdili da formiranje intermetalnog jedinjenja Cu—Cd nema značajnog uticaja na analitički signal kadmijuma, ako se tankoslojna živina elektroda formira iz posebnog rastvora živa (II) jona, što nije slučaj kada se ona formira "in situ", odnosno iz uzorka.

U slučajevima kada uzorak sadrži malu količinu elemenata koji mogu da grade intermetalna jedinjenja ( $C_M < \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ), uticaj smetnje se može smanjiti metodom dodatka standarda (149).

Specifičan način eliminisanja smetnji koje mogu nastati usled formiranja intermetalnog jedinjenja, primenili su Haineman i saradnici (147), koristeći tankoslojnu elektrohemijisku ćeliju sa dve paralelno postavljene radne elektrode. Saopštavanjem dva različita potencijala deponovanja ovim elektrodama, omogućeno je selektivno deponovanje interferirajućih metala na dve različite elektrode i time značajno sprečeno formiranje intermetalnog jedinjenja.



Selektivno saopštavanje potencijala elektrolize, svakako je najefikasniji način eliminisanja intermetalnih smetnji. Međutim, na ovaj način se omogućuje određivanje samo plemenitijeg elementa koje gradi intermetalno jedinjenje. U tom smislu, bakar se može nesmetano odrediti u prisustvu cinka, ako se potencijalom elektrolize ( $E = -0,8 \text{ V}$ ) spreči izdvajanje cinka na radnoj elektrodi.

Najčešći način eliminisanja intermetalnih smetnji podrazumeva dodatak "trećeg" elementa, koji gradi stabilnije intermetalno jedinjenje sa elementom koji predstavlja smetnju.

Na primer, ako se u uzorak doda odgovarajuća količina Ga (III) jona, neće se formirati intermetalno jedinjenje Zn—Cu, već mnogo stabilnije Ga—Cu, čime se omogućuje nesmetano određivanje cinka. Intermetalno jedinjenje Ga—Cu se rastvara na potencijalu koji je blizak potencijalu rastvaranja galijuma (oko  $-0,9 \text{ V}$ ), a njegovo formiranje je razlog odgovarajućeg smanjenja striping signala bakra. Potrebna količina jona galijuma (III) zavisi od koncentracije bakra u uzorku. Indikacija da je dodata količina galijum (III) jona dovoljna, je ustaljenje vrednosti kvantitativne karakteristike analitičkog signala cinka, u odnosu na prethodnu vrednost dobijenu sa manjom količinom jona galijuma (III) (150).

Prilikom sprečavanja građenja intermetalnih jedinjenja dodatkom galijuma kao "trećeg elementa", mora se voditi računa o vrednosti pH ispitivanog rastvora. Optimalna vrednost pH je oko 5, a na vrednostima pH većim od 6,1, zbog hidrolize ne dolazi do redukcije galijum (III) jona tokom elektrolitičkog koraka (151).

Dejstvo "smetajućeg" elementa se može efikasno ukloniti i izborom odgovarajućeg pomoćnog elektrolita, koji će kompleksirati "smetajući" elemenat i time omogućiti određivanje željenog elementa. U tom smislu, interferencija nikla pri određivanju cinka se praktično potpuno eliminiše ako se kao pomoćni elektrolit koristi citratni pufer (151).

Interferencija bakar (II) jona pri striping analizi cinka može se kompenzovati titracijom uzorka rastvorom bakar (II) jona (93, 145, 152) ili rastvorom cink (II) jona, ako je sadržaj bakra u uzorku veći od sadržaja cinka (152). U prvom slučaju, ekstrapolacijom nulte vrednosti analitičkog signala cinka u titracionu krivu (odgovara nestajanju signala cinka), određuje se količina bakra koju je potrebno dodati za "vezivanje" cinka preostalog u uzorku nakon građenja prvobitne količine intermetalnog jedinjenja (nakon prve analize). Zbir te količine bakra i inicijalne, koja je prethodno određena, daje ukupni sadržaj cinka u uzorku. U slučaju da je sadržaj bakra veći od sadržaja cinka, iz preseka apscise i titracione krive bakra, određuje se količina cinka koju je potrebno dodati za "vezivanje" one količine bakra koja je preostala u rastvoru nakon građenja prvobitne količine intermetalnog jedinjenja. Ako se ta količina cinka oduzme od prethodno određenog sadržaja bakra u uzorku, dobija se vrednost inicijalne količine cinka.

S obzirom da titracione krive u oba slučaja imaju karakteristične prelome, jednostavna ekstrapolacija se ne može primeniti, već je potrebno odrediti vrednost apscise prelomne tačke. Pored toga ovaj postupak pretpostavlja da cink i bakar grade intermetalno jedinjenje oblika Cu—Zn (1:1), što nije potpuno korektno.

## PREKLAPANJE ANALITIČKIH SIGNALA

U voltametrijskim striping tehnikama, preklapanje analitičkih signala elemenata sa bliskim potencijalima rastvaranja, predstavlja značajan problem. Step en razdvajanja strujnih pikova na voltamogramu, zavisi od potencijala rastvaranja "bliskih" elemenata i širine pikova na

polovini njihove visine ( $b_{1/2}$ ). Vrsta primenjene radne elektrode i broj elektrona ( $n$ ) koji se razmenjuje tokom rastvaranja depozita određenog elementa, takođe imaju značajan uticaj na razdvojenost analitičkih signala. Na primer, teorijska vrednost za  $b_{1/2}$  u "DC" striping voltametriji u slučaju primene elektrode živine kapi iznosi 203,6/ $n$  mV, a 75,5/ $n$  mV ako se primeni tankoslojna živina elektroda (153). S obzirom na obrnuti uticaj broja razmenjenih elektrona ( $n$ ) tokom elektrodne reakcije na širinu strujnog pika ( $b_{1/2}$ ), problem preklapanja analitičkih signala je naročito izražen pri određivanju jednovalentnih elemenata (Tl, Ag).

U pogledu uticaja primenjene voltametrijske tehnike u analitičkom koraku ESA na selektivnost određivanja, "DC" voltametrija daje najbolje rezultate. Diferencijalne pulsne tehnike karakteriše nešto slabija rezolucija "bliskih" strujnih pikova. Naime, u cilju povećanja osetljivosti određivanja, u d.p. tehnikama se primenjuju relativno velike vrednosti amplituda naponskih impulsa (i do 100 mV), čime se osetno smanjuje selektivnost određivanja (84).

Hronopotenciometrijske, a naročito potenciometrijske striping tehnike omogućuju veoma selektivna određivanja, čak i u slučajevima kada su u ispitivanom uzorku "bliski" elementi prisutni u izrazito različitim količinama. Smetnje ovog tipa mogu imati značajniji uticaj na PSA samo u slučaju određivanja elemenata sa gotovo identičnim potencijalima rastvaranja (Sn i Pb, Cd i Tl, Bi i Sb).

Pored navedenih "kritičnih" parova elemenata, uopšteno posmatrajući ESA, značajna preklapanja analitičkih signala se javljaju i pri analizi parova Bi—Cu, In—Cd, Tl—Pb, Ag—Hg, Cu—Hg i drugih.

Smetnje izazvane preklapanjem analitičkih signala se mogu eliminisati ili umanjiti primenom hemijskih, instrumentalnih ili matematičkih metoda.

Odvajanje smetajućih jona koprecipitacijom (154) ili ekstrakcijom (155) koje se izvode pre striping analize, ređe se primenjuje, pre svega zbog značajnog produženja analize i opasnosti od kontaminacije.

Veoma efikasan način povećanja selektivnosti ESA podrazumeva primenu pomoćnog elektrolita sa odgovarajućim kompleksirajućim agensom. Povećanje selektivnosti određivanja se zasniva na pomaku potencijala rastvaranja nastalog kompleksa u odnosu na potencijal rastvaranja slobodnog analita (3).

Selektivnost određivanja se može povećati i tzv. "maskiranjem" analitičkog signala smetajućeg elementa. Formiranje intermetalnog jedinjenja ili organometalnih kompleksa su najčešći način "maskiranja", odnosno sprečavanja rastvaranja smetajućeg elementa. Tako na primer, dodatak bakra omogućuje određivanje olova u prisustvu kalaja, koji sa bakrom gradi intermetalno jedinjenje (103). Takođe, formiranje helata olova i kadmijuma sa EDTA (156), omogućuje selektivno određivanje talijuma.

Ranije spomenuta tehnika "medium exchange" (2.3.4.4.), takođe spada u grupu hemijskih postupaka za povećanje selektivnosti određivanja.

U okviru grupe instrumentalnih rešenja problema preklapanja analitičkih signala, često se primenjuje selektivno saopštavanje potencijala deponovanja. Na primer, selektivno saopštavanje potencijala elektrolize  $E = -0,25$  V najvećim delom će se sprečiti izdvajanje antimona na radnoj elektrodi i tako omogućiti selektivno određivanje bizmuta (157).

Spomenuti način eliminisanja intermetalnih smetnji primenom protočne ćelije sa dve radne elektrode na različitim potencijalima tokom elektrolize, i u ovom slučaju može uspešno da se primeni. Na primer, selektivno određivanje kadmijuma u prisustvu indijuma se može ostvariti izdvajanjem najveće količine indijuma na elektrodi sa pozitivnijim potencijalom elektrolize. Na drugoj, registrujućoj radnoj elektrodi na negativnijem potencijalu, izdvajaće se najvećim delom samo kadmijum (158).

Pravilan izbor radne elektrode i analitičke tehnike u koraku rastvaranja, u određenim granicama takođe predstavljaju način povećanja selektivnosti.

Matematička rešenja problema preklapanja analitičkih signala se ređe koriste. Najjednostavniji postupak podrazumeva merenje visine strujnog pika u odnosu na ekstrapoliranu baznu liniju prethodnog pika. Međutim, ovaj postupak može uzrokovati značajne greške u slučaju da su pikovi asimetrični. Bond i Grabaric (159) su predložili rešenje bazirano na upotrebi kompjuterizovane opreme, koje podrazumeva oduzimanje analitičkog signala smetajućeg elementa, od ukupnog voltamograma.

### *SMETNJE IZAZVANE PRISUSTVOM ORGANSKIH MATERIJA*

Striping analiza uzoraka bez njihove prethodne pripreme može biti značajno ometana prisustvom organskih supstanci, naročito onih koje su površinski aktivne. Površinski aktivne materije kao što su masne kiseline, polisaharidi, alkoholi, proteini i dr. izazivaju smetnje u ESA na taj način što se adsorbuju na površinu radne elektrode i tako utiču na mehanizam prenosa mase, najčešće smanjujući osetljivost određivanja i povećavajući vrednost potencijala rastvaranja. Jedini način da se smetnje ove vrste u potpunosti eliminišu je primena nekog od postupaka razaranja organskog materijala ("mokri" ili "suvi" postupak, dejstvo UV ili mikrotalasnog zračenja, oksidacija ozonom) (5,7).

Primenom PSA, i to modifikacije kod koje se analitički korak izvodi pri istim hidrodinamičkim uslovima kao i elektrolitički korak (mešanje rastvora), smetnje ovog karaktera se velikim delom mogu kompenzovati.

Uticaj površinski aktivnih materija zavisi od njihove hemijske strukture, koncentracije, pomoćnog elektrolita i pH, potencijala deponovanja, vrste elektrode i dr. Neke površinski aktivne materije mogu imati čak pozitivan uticaj na osetljivost određivanja. Na primer, prisustvo amonijumovih soli povećava osetljivost određivanja indijuma i kalaja u oksalatnom medijumu (160).

Huminska i fluvinska kiselina osim što su površinski aktivne materije, takođe su i kompleksirajući agensi, pa njihovo prisustvo u uzorku može dvojako da ometa analitički korak ESA (161). U takvim slučajevima se velika pažnja mora posvetiti podešavanju vrednosti pH ispitivanog uzorka, jer povećanje vrednosti pH smanjuje stepen adsorpcije, ali isto tako i efekat dekompleksiranja analita, a građenje organo-metalnih kompleksa se smanjuje upravo sa smanjenjem vrednosti pH uzorka.

Pomeranje vrednosti potencijala rastvaranja usled prisustva organskih supstanci nema uvek negativan efekat, već se često, kao što je spomenuto, koristi za povećanje selektivnosti određivanja.



## 2.6. RADNE ELEKTRODE U ESA

S obzirom da se sadržaj analita u ESA određuje nekom od relativnih metoda, oblik, površina i zapremina radne elektrode mora biti nepromenjena. Kapljuća živina elektroda ne može da se primeni, jer se ESA bazira na efektu pred-koncentrisanja. Sve to ukazuje na neophodnost primene stacionarnih ili rotirajućih radnih elektroda.

U ESA se najčešće koriste živine radne elektrode u vidu kapi ili tankog sloja, ali se primenjuju i čvrste elektrode od ugljenika i plemenitih metala. U prethodnom delu teksta je u više navrata diskutovan značaj pravilnog izbora radne elektrode u smislu povećanja osetljivosti, reproduktivnosti i selektivnosti određivanja. U ovom delu će biti istaknute samo najznačajnije osobine pojedinih radnih elektroda.

### 2.6.1. ŽIVINE RADNE ELEKTRODE

Ove elektrode imaju veoma povoljne elektrohemijske osobine i stoga se gotovo isključivo koriste u stripping analizi elemenata manje plemenitih od žive. Nadnapon izdvajanja vodonika na živi je relativno visok, tako da živine elektrode pružaju velike mogućnosti izbora negativnih potencijala. Na primer, u alkalnim rastvorima one se mogu primeniti i do potencijala od  $-2,7$  V u odnosu na  $1 \text{ mol/dm}^3$  kalomelovu elektrodu. Sa opadanjem vrednosti pH, granični potencijal izdvajanja vodonika se pomera ka pozitivnijim vrednostima sa faktorom oko  $0,059 \text{ V/pH}$  (9)

Granični anodni potencijal ovih elektroda je određen potencijalom rastvaranja žive koji se kreće oko  $0,4$  V. Međutim, ako se u ispitivanom uzorku nalaze kompleksirajući agensi ( $\text{CN}^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SCN}^-$ , EDTA) ili supstance koje grade ne rastvorna jedinjenja ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ), potencijal rastvaranja žive se pomera ka negativnijim vrednostima. Pomeranje potencijala rastvaranja žive je proporcionalno stabilnosti nastalih kompleksa, odnosno nerastvorljivosti teško rastvornih jedinjenja, kao i koncentraciji analita koji reaguju sa živom. U slučaju nastajanja teško rastvornog živa(II) sulfida, potencijal rastvaranja žive se pomera čak na  $-0,7$  V (kalomelova elektroda,  $\text{KCl}$ ,  $1 \text{ mol/dm}^3$ ) (55, 162).

#### 2.6.1.1. Stacionarne elektrode živine kapi (MDE)

Sve do sredine šesdesetih godina stripping analiza je uglavnom izvođena na elektrodama živine kapi, koje su bile formirane kvašenjem inertnih nosača od plemenitih metala ili ugljenika u živi (3,9). Ove elektrode se danas više ne koriste prvenstveno zbog nedovoljno definisane geometrije i mogućnosti stvaranja intermetalnih jedinjenja između nosača i žive, kao i nosača i analita. Sredinom pedesetih godina, Kemula je prezentovao novi tip elektrode živine kapi koji je omogućio intenzivan razvoj ESA. Uz manje modifikacije ovaj tip elektrode se i danas veoma često koristi ("Beckman", "Metrohm", "Tacussel", "PAR"). Ova elektroda se sastoji od kapilare ( $0,15-0,50$  mm), rezervoara žive i klipa koji se pomera mikrometarskim zavrtanjem i preko koga se ostvaruje električni kontakt. Mikrometar omogućuje tačno i reproduktivno istiskivanje kapi žive željene zapremine. Staklena kapilara može biti prava (viseća modifikacija) ili u obliku slova "J" (sedeća modifikacija). Sedeća modifikacija ima prednosti, naročito u pogledu mehaničke stabilnosti pri većim brzinama mešanja rastvora i veće stabilnosti u oblasti graničnih negativnih potencijala (62, 63, 163, 164, 165).

Velika prednost elektrode živine kapi je u jednostavnom formiranju nove kapi žive nakon svake analize, čime se eliminiše efekat "obogaćivanja" nove analize nerastvorenim količinom depozita. Reproductivnost istisnute zapremine živine kapi se postiže odgovarajućom pripremom staklene kapilare. Ona obuhvata impregniranje njenih unutrašnjih zidova hidrofbnim omotačem (5% dihlorsilan u  $\text{CCl}_4$ ), uz obavezno prethodno ispiranje kapilare sa  $3 \text{ mol/dm}^3$   $\text{HNO}_3$  i bidestilovanom vodom (3). Prilikom punjenja kapilare živom, ne sme se dozvoliti uvlačenje i vazduha, a prisustvo vazduha između klipa i zaptivnog prstena kapilare, može se eliminisati jednostavnom modifikacijom elektrode (166).

Osnovni nedostaci ovog tipa elektroda su njihova mehanička nestabilnost, prisustvo fenomena pozadinske difuzije i relativno mali odnos njihove površine i zapremine.

Kao što je već spomenuto, odnos površine i zapremine radne elektrode treba da bude što veći, jer sa povećanjem njene površine povećava se i efikasnost elektrolize (jednačina 2.2.a.) a smanjenje njene zapremine omogućuje veći efekat koncentrisanja.

Relativno velika zapremina ovih elektroda ( $\approx 1 \text{ mm}^3$ ), često uzrokuje "razvlačenje" analitičkog signala, zbog relativno spore difuzije jona do površine elektrode, u odnosu na brzinu elektrodnih procesa. U slučaju primene dužih vremena elektrolize, deponovani metali mogu difundovati čak i u živu koja se nalazi u kapilari i tako još povećati negativni efekat "razvlačenja" analitičkog signala. Ovaj efekat je posledica tzv. pozadinske difuzije.

Elektroda živine kapi (naročito viseća modifikacija), je osetljiva na veće brzine mešanja rastvora, zbog mogućeg otkidanja kapi. Nemogućnost primene intenzivnog mešanja rastvora utiče na smanjenje osetljivosti određivanja, zbog ograničenog smanjenja debljine difuzionog sloja. Mehanička nestabilnost ovih elektroda ne omogućuje njihovu izradu u vidu rotirajućih elektroda, koje omogućuju postizanje znatno veće osetljivosti ESA u odnosu na stacionarne elektrode.

Promena temperature okoline značajno utiče na ekspanziju i kontrakciju žive u rezervoaru elektrode, što se odražava na reproductivnost istisnute kapi žive. Promena zapremine kapi žive iznosi  $6\%/^\circ \text{C}$  (3). U cilju smanjenja ovog uticaja zapremine rezervoara elektrode treba biti što manja.

Renomirani proizvođač opreme za elektrohemijska određivanja, "PAR" (Princeton Applied Research Corporation), usavršio je elektrodu živine kapi (elektroda statične kapi žive "SMDE"). Kapilara SMDE ima unutrašnji prečnik  $0,15 \text{ mm}$ , a reproductivnost istisnute zapremine živine kapi je izuzetno visoka, sa koeficijentom varijacije u opsegu od  $0,5\%$  do  $0,9\%$  (167). Mehanička stabilnost ove elektrode je mnogo veća u odnosu na onu koja ima klasična elektroda živine kapi.

#### 2.6.1.2. Tankoslojne živine elektrode

Elektrode ovog tipa formiraju se elektrolitičkim nanošenjem tankog sloja žive debljine od  $10 \text{ nm}$  do  $1000 \text{ nm}$  (168,169) na površinu nekog inertnog nosača. Kao nosači filma žive su ranije uglavnom korišćeni plemeniti metali (Pt, Ni, Ag, Au). Danas se u tu svrhu najčešće koriste različite modifikacije ugljenika posebno staklasti ugljenik (3, 9, 10). Ugljenik kao nosač filma žive ima veoma dobre osobine, naročito u pogledu inertnosti u odnosu na živu i određivane elemente u pogledu graničnih vrednosti potencijala elektrolize.

Film žive se može deponovati na inertni nosač pri potenciostatskim (češće) ili galvanostatskim uslovima. Deponovanje žive se izvodi iz posebnog rastvora živa (II) jona čija vrednost pH mora biti manja od 2. Deponovanje žive pri konstantnoj struji (10,137 150) omogućuje dobijanje definisane debljine njenog sloja, nezavisno od otpora u elektrohemijskoj ćeliji, uz uslov da je koncentracija živa (II) jona dovoljno visoka (u cilju 100% iskorišćenja). Pored toga, pri ovim uslovima deponovanja, debljina sloja žive se može izračunati na osnovu Faradejevih zakona (kulonometrija). Formiranje radne elektrode iz analiziranog uzorka uglavnom se primenjuje u PSA, gde se živa (II) joni dodaju u uzorak u cilju formiranja radne elektrode i oksidacije depozita tokom koraka rastvaranja. U ovom slučaju film žive se formira pri konstantnom potencijalu i to onom koji će se primeniti tokom elektrolize uzorka. Pošto se na ovaj način tokom izdvajanja žive istovremeno u njoj redukuju i joni analita, nakon formiranja elektrode se mora omogućiti njihova potpuna oksidacija. Ovaj postupak formiranja radne elektrode je jednostavniji jer ne zahteva izmenu rastvora, pranje i brisanje elektroda. Međutim, njegov značajan nedostatak je u tome što se zbog stalnog prisustva živa (II) jona u rastvoru (oksidaciono sredstvo), debljina filma žive povećava tokom svake naredne elektrolize. Formiranje radne elektrode iz analiziranog uzorka, ne može da se primeni u modifikaciji PSA sa kiseonikom kao oksidansom, jer bi zbog prisustva živa (II) jona brzina oksidacije bila povećana (manja osetljivost), a sama oksidacija nedefinisana. Iz istog razloga ovaj postupak ne bi trebao da se primenjuje u voltametrijskim striping analizama. Da bi se sprečila veća akumulacija analita tokom formiranja elektrode živinog filma i obezbedila njena veća homogenost, u oba slučaja se preporučuje deponovanje žive u nekoliko ciklusa u trajanju od 60 s (99, 101). Ukupno vreme deponovanja žive se najčešće kreće od 240 s do 480 s (10).

Tankoslojne živine elektrode zahvaljujući svojoj maloj debljini, odnosno velikom odnosu površine i zapremine, omogućuju određivanja koja su za 23 reda veličina osetljivija u odnosu na ona izvedena uz primenu elektroda živine kapi (84). Mala zapremina ovih elektroda omogućuje brzu homogenizaciju amalgama i brzu difuziju analita do površine elektrode. Zahvaljujući tome, efekat razvlačenja strujnih pikova usled pozadinske difuzije je značajno smanjen u odnosu na elektrode živine kapi, a selektivnost povećana. Jedna od velikih prednosti tankoslojnih živinih elektroda je mogućnost formiranja rotirajuće modifikacije nanošenjem filma žive na neku od rotirajućih čvrstih elektroda, najčešće od staklastog ugljenika (169,170).

Osnovni nedostaci tankoslojnih živinih elektroda su neujednačenost i nestabilnost njihove aktivne površine. Nereproduktivnost i nestabilnost aktivne površine elektroda u vidu filma u velikoj meri zavisi od vrste inertnog nosača, njegove odgovarajuće pripreme i elektrohemijskih uslova nanošenja filma. Ovi problemi su najmanje izraženi kod tankoslojnih elektroda koje su formirane na staklastom ugljeniku (169, 170).

Tankoslojne živine elektrode su izuzetno osetljive na izdvajanje gasovitog vodonika, tako da njihova primena zahteva veliku pažnju pri izboru potencijala elektrolize i podešavanju vrednosti pH. Pored toga, zbog brzog formiranja kalomela ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) mora se izbegavati duži kontakt ovih elektroda sa rastvorom koji sadrži živine i hloridne jone, ako im nije saopšten određeni negativni potencijal. Formiranje kalomela koji blokira površinu radne elektrode je izrazitije u kiseloj sredini ( $\text{pH} < 2$ ), koja ubrzava rastvaranje živine elektrode.

S obzirom na malu zapreminu i visok stepen koncentrisanja, ove elektrode su veoma osetljive na formiranje intermetalnih jedinjenja.



## 2.6.2. ČVRSTE RADNE ELEKTRODE

Čvrste radne elektrode imaju dvojaku primenu u ESA. One se primenjuju za određivanje elemenata sa relativno pozitivnim redoks potencijalima (Hg, Ag, Au) i elemenata koji su teško rastvorni u živi (As), ali i kao nosači tankoslojnih elektroda. Ove elektrode se izrađuju od plemenitih metala (Pt, Au) ili raznih modifikacija ugljenika.

Kao što je već istaknuto, elektrode od različitih modifikacija ugljenika (prirodnih i sintetskih) sve više zamenjuju elektrode od plemenitih metala u funkciji nosača tankoslojnih elektroda i smaostalnih elektrodnih materijala. Problemi karakteristični za elektrode od plemenitih metala kao što su adsorpcija organskih materijala, formiranje različitih oksida, adsorpcija vodonika i vrlo ograničena katodna oblast potencijala, u daleko manjoj meri su izraženi na elektrodama od ugljenika.

Modifikacije ugljenika koje se primenjuju za izradu radnih elektroda u ESA obuhvataju pirolitički grafit (171, 172), grafit impregniran sa parafinskim voskom, polietilenom ili smolama (173, 174, 175), paste ugljenika (174, 176, 177), staklasti ugljenik (3,9,178,179), staklasti ugljenik sa "penastom", trodimenzionalnom strukturom pora ("reticulated") (180, 181) i vlaknasti ugljenik ("carbonfiber") (116, 182, 183, 184, 185, 186).

Od svih navedenih modifikacija ugljenika, *STAKLASTI UGLJENIK* ima najveću primenu u ESA.

Staklasti ugljenik ("glassy" ili "vitreous" carbon) se dobija specijalnim režimom karbonizacije različitih organskih polimera kao što su fenolne smole, celuloza, PVC i dr. Ovaj specifični materijal pre svega je karakterističan po izuzetnoj hemijskoj inertnosti i veoma maloj propustljivosti gasova i tečnosti. Veoma je tvrd (4–5 po Mohs-u), a prelomljena površina mu je glatka i sjajna, nalik na staklo, te otud i njegov naziv (139, 179, 187). Tvrdća i električna provodljivost staklastog ugljenika zavise od termičkog tretmana tokom pirolize, a obe su najveće pri 1500°C (139). Poroznost mu je i do dva reda veličina manja od poroznosti grafita. Na primer, staklasti ugljenik G. C. 20, japanske firme "Tokai", ima ukupnu zapreminu pora svega 0,35%, uz prečnik pora od 10–100 nm (9).

Sa stanovišta ESA i elektrohemije uopšte, elektrode od staklastog ugljenika su izuzetno pogodne zbog svoje hemijske inertnosti i relativno širokog intervala primenljivog potencijala. Prema podacima Moniena i saradnika (188) ove elektrode su u rastvoru 0,2 mol/dm<sup>3</sup> KNO<sub>3</sub> mogu primeniti u opsegu potencijala od –0,75 V do +1,0 V.

Elektrode od staklastog ugljenika ne zahtevaju složenu pripremu svoje aktivne površine. Njihov pre-tretman najčešće obuhvata poliranje finim brusnim folijama, zatim vodenom suspenzijom Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ili dijamantskim pastama i na kraju mehaničko čišćenje površine u vodi ili acetonu uz ultrazvučne vibracije (10, 139, 179). Poliranje staklastog ugljenika ne mora uvek doprineti poboljšanju njegove aktivne površine. Autor ovog rada preporučuje jednostavno mehaničko čišćenje elektrode filter-hartijom nakvašenom bidestilovanom vodom, u kombinaciji sa višestrukim elektrohemijskim čišćenjem (20 striping ciklusa od –0,6 V do +0,8 V, uz  $i = 8 \mu\text{A}$ ) (195). U slučaju da je elektroda tokom većeg broja analiza izložena dejstvu organskih materija, navedeni postupak zahteva i čišćenje ultrazvukom u prisustvu acetona (190).

Elektrode od staklastog ugljenika se i pored visoke hemijske inertnosti ne trebaju izlagati dejstvu koncentrovanih rastvora jakih oksidacionih sredstava kao što su vodonikperoksid, azotna i sumporna kiselina. Pored toga, ove elektrode se ne smeju izlagati suviše pozitivnim potencijalima, jer može doći do njihovog ireverzno razaranja ako im se saopšti potencijal  $E > 2 \text{ V (ZKE)}$  (191).

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that proper record-keeping is essential for the transparency and accountability of the organization. This section also outlines the various methods used to collect and analyze data, ensuring that the information is reliable and up-to-date.

2. The second part of the document focuses on the implementation of the proposed changes. It details the steps involved in the rollout process, from initial planning to final execution. This section also addresses potential challenges and provides strategies to overcome them, ensuring a smooth transition for all stakeholders.

3. The third part of the document discusses the long-term impact of the changes. It highlights the expected benefits, such as improved efficiency and cost savings, and provides a timeline for when these benefits are anticipated to be realized. This section also includes a summary of the key findings and recommendations for future work.

## EKSPERIMENTALNI DEO

### 3.0.1. INSTRUMENTACIJA

Sva ispitivanja u okviru rada su izvedena na sistemu za elektrohemijsku stripping analizu sopstvene konstrukcije i proizvodnje (Tehnološki fakultet – Novi Sad i "Elektrouniverzal" Leskovac). Osnovni deo sistema, STRIPING ANALIZATORA M1 je visokoautomatizovani instrument za potenciometrijsku i hronopotenciometrijsku stripping analizu, sa mikroprocesorskim vođenjem celog toka analize (141, 195). Analizator ima program za automatsko određivanje kvalitativnih i kvantitativnih karakteristika analitičkih signala odziva, uz automatsko računanje sadržaja ispitivanih elemenata. Stripping analizator M1 omogućuje saopštavanje potencijala elektrolize (deponovanja) od  $-2\text{ V}$  do  $2\text{ V}$  i konstantne struje deponovanja odnosno rastvaranja u opsegu od  $-50\text{ }\mu\text{A}$  do  $50\text{ }\mu\text{A}$ . Tačnost zadavanja parametara je definisana greškom od  $\Delta E < 2\text{ mV}$ , odnosno  $\Delta I < 0,2\text{ }\mu\text{A}$ .

Tokom analitičkog koraka, vrednosti potencijala radne elektrode se uzorkuju sa učestanosti od približno  $81\text{ s}^{-1}$ , storniraju i na kraju registruju na matičnom štampaču. Kvantitativna karakteristika se određuje merenjem vremena između dve uzastopne prevojne tačke signala odziva uz tačnost definisanu greškom od  $\Delta t = 50\text{ ms}$ . Kvantitativna karakteristika analita određuje se na osnovu njegovog potencijala rastvaranja, kao srednja vrednost potencijala "platoa" potenciograma ili hronopotenciograma. Rezolucija pri merenju potencijala rastvaranja iznosi  $\Delta E = 2\text{ mV}$ .

Pored navedenog, analizator upozorava analitičara u slučaju pogrešnog saopštavanja parametara analize i eventualnih neregularnosti tokom elektrohemijskog procesa. Nakon svake urađene analize, analizator daje informaciju o njenoj ispravnosti, odnosno o vrsti i stepenu eventualne smetnje. Ako je analiza protekla bez smetnji, ona se ocenjuje porukom "bez grešaka". Međutim, kada se usled neodgovarajućeg pH i potencijala elektrolize, na radnoj elektrodi izdvaja vodonik, ili kada je površina elektrode blokirana površinski aktivnim supstancama, analiza će biti okarakterisana kao analiza sa "šumom". Intenzitet smetnje je određen stepenom šuma "n" ( $n \geq 1$ ).

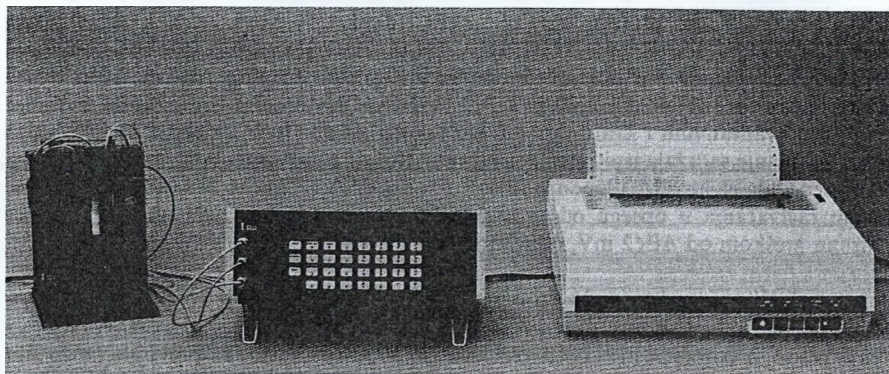
Osnovna varijanta elektrohemijske ćelije sistema obuhvata mehaničku mešalicu sa teflonskim mešačem, elektromagnetni ventil, elektrode i procesnu posudu. Mehanička mešalica omogućuje veoma reproduktivno mešanje rastvora pri fiksnim brzinama obrtaja mešača od 1000, 2000, 4000, 5000 ili  $6000\text{ min}^{-1}$ . Rad mehaničke mešalice kao i elektromagnetnog ventila, koji se nalazi u njenom kućištu, u potpunosti je kontrolisan osnovnim delom sistema.

Procesna posuda u okviru osnovne konfiguracije elektrohemijske ćelije, izvedena je u vidu čaše od stakla ili polipropilena, sa konusnim reakcionim delom, ukupne zapremine oko  $50\text{ cm}^3$ .



Elektrodni sistem sopstvene konstrukcije i izrade obuhvata radnu, referentnu i pomoćnu elektrodu. Radna elektroda (nosač tankoslojne živine elektrode) je izrađena utiskivanjem cilindra od staklastog ugljenika ("SIGRADUR" G), pri povišenim temperaturama u teflon-sku cev, spoljašnjeg prečnika  $d=8$  mm. Površina diska (aktivna površina elektrode) iznosi  $7,07 \text{ mm}^2$ . Kao referentna elektroda je korišćena Ag/AgCl, KCl ( $3,5 \text{ mol/dm}^3$ ), a kao pomoćna, platinska žica ( $d = 0,7 \text{ mm}$ ,  $l = 7 \text{ mm}$ ).

Na slici 3.1. prikazan je sistem za elektrohemijsku striping analizu sa osnovnom varijantom elektrohemijske ćelije.

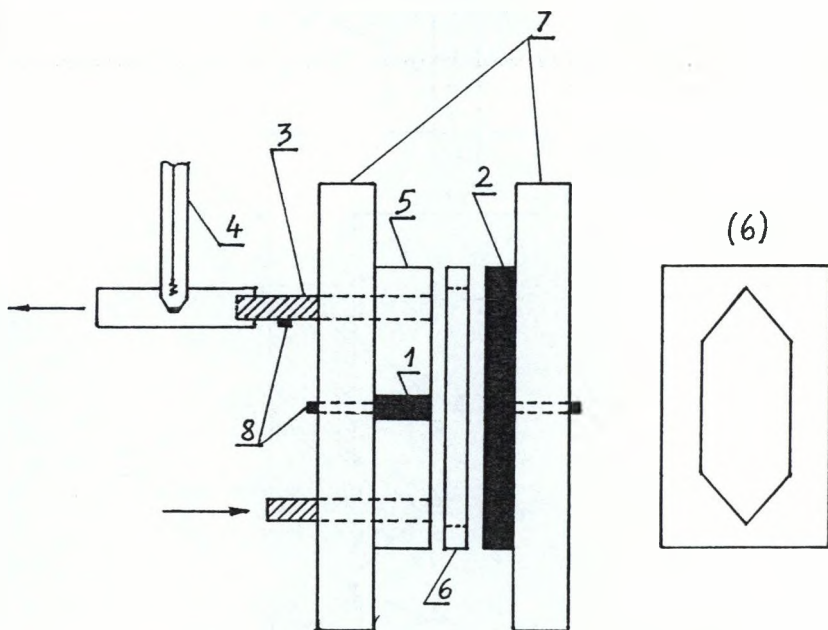


Slika.3.1. Sistem za elektrohemijsku striping analizu

Pored standardne elektrohemijske ćelije, u radu su korišćene protočna tankoslojna ćelija i tubularni protočni sistem.

Protočna tankoslojna ćelija sopstvene konstrukcije i izrade (sl.3.2.), sačinjena je od dve radne elektrode od staklastog ugljenika, pomoćne elektrode u vidu čelične cevi i referentne Ag/AgCl elektrode, istih osobina i geometrije kao i ona primenjena u okviru osnovne elektrohemijske ćelije. Radna elektroda velike površine ( $re_2$ ) je ujedno iskorišćena kao jedna stranica protočne ćelije, a drugu čini teflonski kvadar sa utisnutom radnom elektrodom standardnih dimenzija ( $re_1$ ) i staklenim čeličnim cevima za ulaz izlaz rastvora. Zapremina protočne ćelije je definisana debljinom teflonske folije ( $h = 0,2-0,8 \text{ mm}$ ), koja je postavljena između radne elektrode velike površine ( $re_2$ ) i teflonskog nosača standardne radne elektrode ( $re_1$ ).

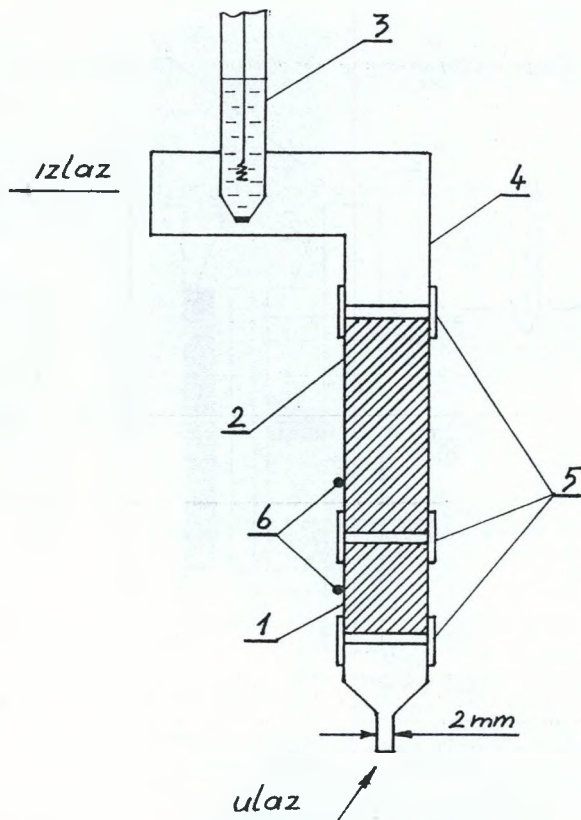
Proticanje rastvora kroz ćeliju je ostvarivano automatskom klipnom biretom "ABU 80" ("Radiometar", Danska), koja omogućuje odabir protoka od  $0,125 \text{ cm}^3/\text{min}$  do  $40 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Automatski program za ispiranje birete i uklanjanje vazduha, uspešno je primenjen na ceo protočni sistem.



Slika 3.2. Šema tankoslojne protočne ćelije

- (1) Radna disk elektroda (re1), staklasti ugljenik "SIGRADUR G",  $A = 7,06 \text{ mm}^2$
- (2) Radna elektroda (re2), staklasti ugljenik "SIGRADUR G",  $A = 280 \text{ mm}^2$
- (3) Pomoćna elektroda, cev od nerđajućeg čelika,  $\Phi_{un} = 1,9 \text{ mm}$ ,  $l = 50 \text{ mm}$ .
- (4) Referentna elektroda, Ag/AgCl ( $3,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ KCl}$ ).
- (5) Teflonski nosač radne elektrode re1.
- (6) Teflonska folija ( $0,2-0,8 \text{ mm}$ ).
- (7) Stezači od pleksiglasa.
- (8) Električni kontakti (čvrsta veza).

Tubularni protočni sistem (sl.3.3.) je izrađen od dve cevi od staklastog ugljenika ( $d_{un} = 5 \text{ mm}$ ), od kojih je kraća ( $l = 10 \text{ mm}$ ) upotrebljena kao radna elektroda ( $A = 1,57 \text{ cm}^2$ ) a duža ( $l = 50 \text{ mm}$ ) kao pomoćna elektroda. I u okviru ovog sistema je upotrebljena uobičajena Ag/AgCl referentna elektroda. Elektrode su međusobno povezane silikonskim crevima, a protok (odozdo nagore) je ostvarivan slobodnim padom, uz primenu Mariotove boce.



Slika 3.3. Šema tubularne protočne ćelije

- (1) Radna elektroda (staklasti ugljenik)
- (2) Pomoćna elektroda (staklasti ugljenik)
- (3) Referentna elektroda
- (4) Nosač referentne elektrode (5) Silikonska creva
- (6) Električni kontakti (čvrsta veza)

Kao registrujući uređaj tokom svih ispitivanja je korišćen matrični štampač "EPSON" LX 850. Pored navedene opreme, u radu je korišćena uobičajena laboratorijska oprema i pribor (pH-metri, bidestilator, dispenzeri, mikropipete i dr.)

### 3.0.2. HEMI-KALIJE I RASTVORI

Osnovni standardni rastvori kadmijuma i olova su pripremani razblaživanjem "Titrisol"-a (Merck) do sadržaja od  $1 \text{ g/dm}^3$ .

Radni standardni rastvori su pripremani razblaživanjem osnovnih standardnih rastvora sa tridestilovanom vodom, do sadržaja oko  $100 \text{ mg/dm}^3$ .

Svi ispitivani model rastvori su pripremani u trdestilovanoj vodi.

Kao pomoćni elektroliti korišćeni su hlorovodonična kiselina ("Suprapur" Merck),  $c = 2,36 \cdot 10^{-3} - 9,44 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  i  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  acetatni pufer pripreman od natrijum-acetata ("Suprapur" Merck) i p.a. glacijalne sirćetne kiseline ("Kemika").

Za formiranje tankoslojne živine elektrode korišćen je rastvor živa(II) jona ( $1 \text{ g/dm}^3$ ) pripreman rastvaranjem elementarne žive (p.a. "Kemika") u azotnoj kiselini ( $3 \text{ cm}^3 / \text{g Hg}$ ).

Za mehaničko čišćenje aktivne površine radne elektrode od staklastog ugljenika korišćena je hromatografska filter-hartija nakvašena trdestilovanim vodom, odnosno acetonom (p.a. "Kemika") ili etanolom ("Kemika"), u slučaju njene veće zaprljanosti.

Za ispiranje tankoslojne protočne ćelije upotrebljavan je 1% rastvor askorbinske kiseline (p.a. "Merck")

### 3.1. OPŠTI USLOVI ODREĐIVANJA

Kao što je već istaknuto, ispitivanja u ovom radu su izvedena u cilju povećanja osetljivosti najjednostavnije modifikacije PSA, sa kiseonikom kao oksidansom.

#### 3.1.1. PRIPREMA INERTNOG NOSAČA I FORMIRANJE TANKOSLOJNE ŽIVINE ELEKTRODE

Kao nosač tankoslojne živine elektrode korišćena je disk elektroda od staklastog ugljenika u standardnoj i tankoslojnoj protočnoj elektrohemskoj ćeliji ( $A = 0,07 \text{ cm}^2$ ), a unutrašnji zid cevi od staklastog ugljenika ( $A = 1,57 \text{ cm}^2$ ), u tubularnoj protočnoj ćeliji.

Aktivne površine elektroda od staklastog ugljenika pripremane su za nanošenje filma žive jednostavnim brisanjem filter-hartijom (pamukom) najpre nakvašenim acetonom, a zatim trdestilovanim vodom. U slučaju značajnije kontaminacije, elektrode od staklastog ugljenika su čišćene u alkoholu (50%) uz ultrazvučne vibracije.

U svim analizama primenjeno je formiranje tankoslojne živine elektrode iz posebnog rastvora živa(II) jona, zakišljenog sa hlorovodoničnom kiselinom ( $\text{pH} \approx 1,65$ ).

U slučajevima primene standardne elektrohemijske ćelije i tankoslojne protočne ćelije film žive je deponovan pri konstantnoj struji  $i = 50 \mu\text{A}$  ( $D = 0,7 \text{ mA/cm}^2$ ) tokom 240 s. Debljina sloja žive formirana na ovaj način iznosila je približno 130 nm. Nanošenje filma žive na unutrašnji zid cevi od staklastog ugljenika ( $A = 1,57 \text{ cm}^2$ ) u tubularnoj protočnoj ćeliji, izvedeno je pri konstantnom potencijalu od  $E = -0,9 \text{ V}$  tokom 600 s. Pri istim uslovima je nanošen film žive i na radnu elektrodu velike površine ( $\text{re2}$ ) u tankoslojnoj protočnoj ćeliji.

#### 3.1.2. USLOVI ELEKTROLITIČKOG KORAKA

Kao model rastvori u svim ispitivanjima primenjeni su rastvori kadmijuma i olova, pre svega zbog velikog toksikološkog značaja ovih elemenata. Pored toga, ova dva elementa imaju relativno bliske potencijale oksidacije tako da njihovo istovremeno određivanje omogućuje



definisanje selektivnosti određivanja novih modifikacija PSA prezentovanih u ovom radu. Na kraju, kadmijum je pogodan elemenat za određivanje granice osetljivosti metode, zbog njegovog relativno niskog sadržaja u tridestilovanoj vodi ( $C_M < 50 \text{ ng/dm}^3$ ).

Hlorovodonična kiselina je gotovo isključivo korišćena kao pomoćni elektrolit, pre svega kao pogodan medijum za određivanje kadmijuma i olova, a i zbog visokog stepena čistoće ove hemikalije ("SUPRAPUR" Merck). Pored toga, hlorovodonična kiselina je pogodna za dekompleksiranje većine metala u realnim uzorcima, kao i za konzerviranje uzoraka svih vrsta voda.

Potencijal elektrolize pri istovremenom određivanju kadmijuma i olova iznosio je  $E = -1,10 \text{ V}$ , a u slučaju određivanja samo olova  $E = -0,90 \text{ V}$ . Vrednost pH ispitivanih model rastvora se u cilju manje kontaminacije od strane pomoćnog elektrolita (HCl) i smanjenja rizika od izdvajanja vodonika na radnoj elektrodi, kretala oko 2,6. Pri analizi realnih uzoraka vrednost pH je podešavana na oko 2, kako bi se omogućilo dekompleksiranje ispitivanih elemenata.

Trajanje elektrolize je zavisilo od koncentracije analita i primenjene modifikacije PSA, a kretala se od 60 s pa do 720 s, u slučaju određivanja sadržaja elemenata blizu granice osetljivosti. Kao realni uzorci korišćeni su uzorci pijaće vode iz novosadskog vodovoda.

### 3.2. NOVE MODIFIKACIJE PSA SA KISEONIKOM KAO OKSIDANSOM

U okviru primene standardne elektrohemijske ćelije, u ovom radu je ispitana mogućnost povećanja osetljivosti PSA sa kiseonikom kao oksidansom, primenom dve nove modifikacije ove tehnike:

- PSA sa delimičnom deaeracijom
- PSA sa konstantnom inverznom strujom u analitičkom koraku, koja se suprotstavlja oksidaciji depozita rastvorenim kiseonikom.

Povećanje osetljivosti PSA u protočnoj tankoslojnoj elektrohemijskoj ćeliji ispitano je u uslovima zaustavljanja protoka i umirenja rastvora pre analitičkog koraka. Faza umirenja rastvora je primenjivana pre svega u cilju redukcije ("trošenja") kiseonika iz veoma male zapremine zadržanog rastvora. Efekat "trošenja" kiseonika još više je uvećan saopštavanjem potencijala elektrolize i radnoj elektrodi velike površine ( $re_2$ ), tokom faze umirenja rastvora. Takođe je ispitana i mogućnost povećanja osetljivosti protočne PSA primenom konstantne inverzne struje u analitičkom koraku.

Ispitivanja vezana za tubularni protočni sistem, pre svega su imala za cilj definisanje uslova kontinualnog monitoringa teških metala u svim vrstama voda. Pored toga, u ovim hidrodinamičkim uslovima, ispitane su mogućnosti povećanja osetljivosti PSA, primenom prekida protoka i faze umirenja rastvora pre rastvaranja prikupljenog depozita, kao i saopštavanjem konstantne inverzne struje tokom rastvaranja depozita.



### 3.2.1. PSA SA DELIMIČNOM DEAERACIJOM UZORKA

Ova modifikacija PSA je primenjena i ispitana u hidrodinamičkim uslovima osnovne (standardne) elektrohemijske ćelije.

Za deaeraciju je upotrebljen azot ("ekstra" čistoće), koji je pre uvođenja u elektrohemijsku ćeliju provoden kroz ispiralicu sa rastvorom pirogalola, a potom kroz ispiralicu sa tridestilovanom vodom. Optimalni protok azota za zapreminu rastvora  $V = 20 \text{ cm}^3$  je iznosio  $Q = 12,5 \text{ cm}^3/\text{s}$ . Protok azota je meren penometrom ("Hewlett Packard"). Da bi se obezbedili reproduktivni uslovi deaeracije i sprečili "udari" struje azota nakon otvaranja magnetnog ventila, azot je pre uvođenja u ćeliju 10 s ispuštan van nje. Tokom deaeracije rastvor je mešan pri istoj brzini kao i tokom elektrolize ( $w = 4000 \text{ min}^{-1}$ ). Kao pomoćni elektrolit korišćena je hlorovodonična kiselina koncentracije  $c = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ . Temperatura rastvora iznosila je  $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$

Rastvaranje depozita izvođeno je u mirnom rastvoru, a faza umirenja rastvora je trajala 15 s

Sva određivanja su rađena u pet ponavljanja.

#### 3.2.1.1. Uticaj vremena deaeracije

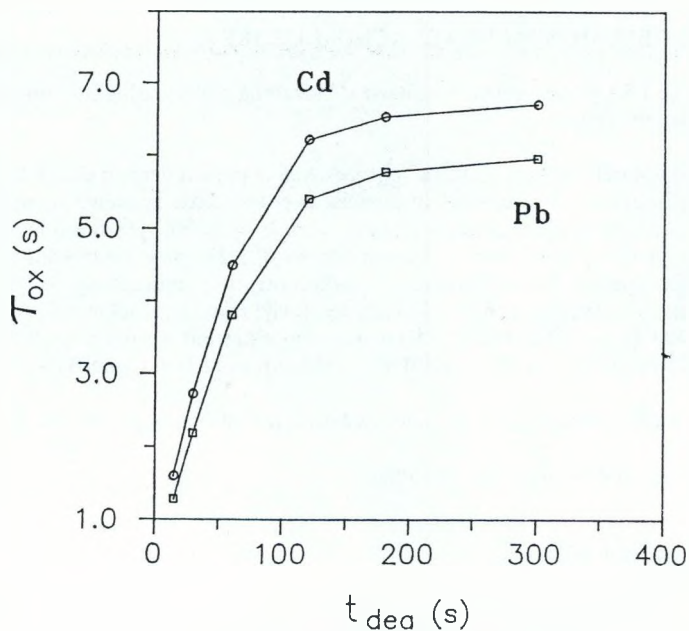
Uticaj vremena deaeracije ispitivan je u opsegu od 15 s do 600 s, na model rastvorima kadmijuma i olova sadržaja 50, 25 i  $10 \mu\text{g/dm}^3$ . Reproductivnost određivanja pri određenom vremenu deaeracije ispitana je u istom model rastvoru, uz izvođenje deaeracije pre svakog ponavljanja. Pri svakoj promeni vremena deaeracije, analizirani model rastvor je zamenjivan novim. Pre svake deaeracije, tokom 60 s ispitivani rastvor je uz intenzivno mešanje bio u kontaktu sa vazдушnim kiseonikom, u cilju dobijanja reproduktivnog sadržaja kiseonika na početku svake analize. Ovakav način rada usvojen je u svim ispitivanjima vezanim za PSA-DEA.

Ponavljanje analize u istom rastvoru, bez ponovne deaeracije nije bilo moguće, jer su dobijeni nereproduktivni rezultati sa tendencijom opadanja vrednosti analitičkog signala. Jedino moguće objašnjenje ovoj pojavi (mada neverovatno), je da je zaptivač mešača propuštao neznatnu količinu kiseonika. Neki od rezultata ispitivanja vezanih za uticaj vremena deaeracije (PSA DEA) prikazani su na slikama od 3.4. do 3.9. Reproductivnost određivanja, izražena kao koeficijent varijacije ( $K_v$ ), prikazan je u tabelama od 3.1. do 3.3.

Tabela 3.1.

Reproductivnost PSA – DEA ( $C_M = 50 \mu\text{g/dm}^3$ )

elemenat	$t_{\text{DEA}} (\text{s})$	$\tau_{\text{ox}} (\text{s})$	$K_v (\%)$
Cd	15	1,60	2,5
	30	2,73	2,7
	60	4,50	2,7
	120	6,22	4,1
	180	6,54	4,1
	300	6,71	5,3
Pb	15	1,28	3,5
	30	2,19	3,7
	60	3,81	4,0
	120	5,41	4,6
	180	5,78	5,6
	300	5,96	7,3

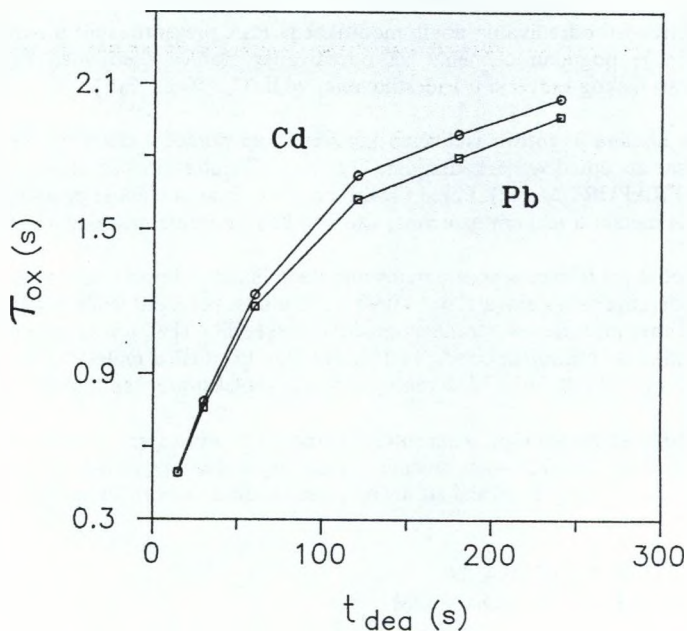


Slika 3.4. Uticaj vremena dearacije  
 $C_M = 50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ;  $t_{\text{cl}} = 120 \text{ s}$

Tabela 3.2.

Reproduktivnost PSA-DEA ( $C_M = 10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

elemenat	$t_{\text{DEA}} \text{ (s)}$	$\tau_{\text{ox}} \text{ (s)}$	$K_v \text{ (\%)}$
Cd	15	0,49	2,4
	30	0,79	2,3
	60	1,23	2,6
	120	1,72	3,4
	180	1,89	3,5
	240	2,04	4,6
Pb	15	0,49	3,1
	30	0,76	3,1
	60	1,18	3,6
	120	1,62	4,1
	180	1,79	5,2
	240	1,97	6,1



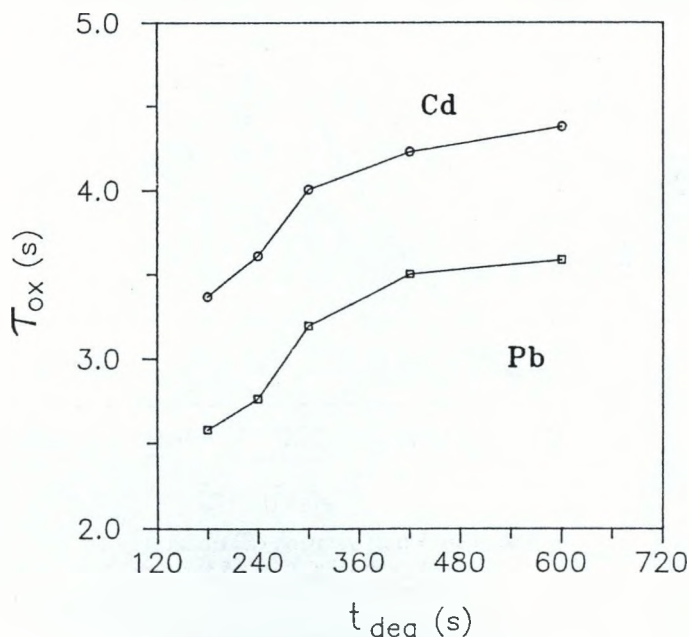
Slika 3.5. Uticaj vremena deaeracije  
 $C_M = 10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ;  $t_{\text{el}} = 10 \text{ s}$

Tabela 3.3.

Reproduktivnost PSA-DEA ( $C_M = 25 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

elemenat	$t_{\text{DEA}} \text{ (s)}$	$\tau_{\text{ox}} \text{ (s)}$	$K_v(\%)$
Cd	180	3,37	3,8
	240	3,61	4,7
	300	4,01	5,1
	420	4,23	6,8
	600	4,37	10,4
Pb	180	2,58	5,1
	240	2,76	5,8
	300	3,19	6,6
	420	3,50	8,4
	600	3,59	14,1

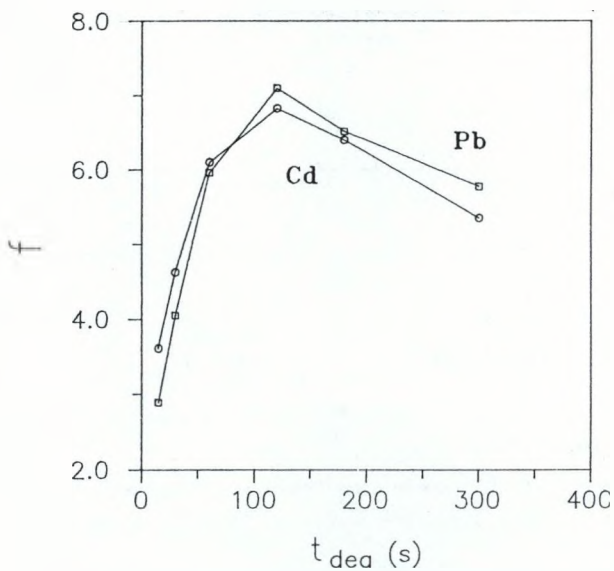
Na slikama 3.7. i 3.8. prikazani su faktori povećanja ( $f$ ) analitičkih signala kadmijuma i olova PSA sa deaeracijom (PSA-DEA), u odnosu na one dobijene PSA bez deaeracije. Vreme elektrolize PSA bez deaeracije je odgovaralo zbiru vremena deaeracije i elektrolize u PSA-DEA.



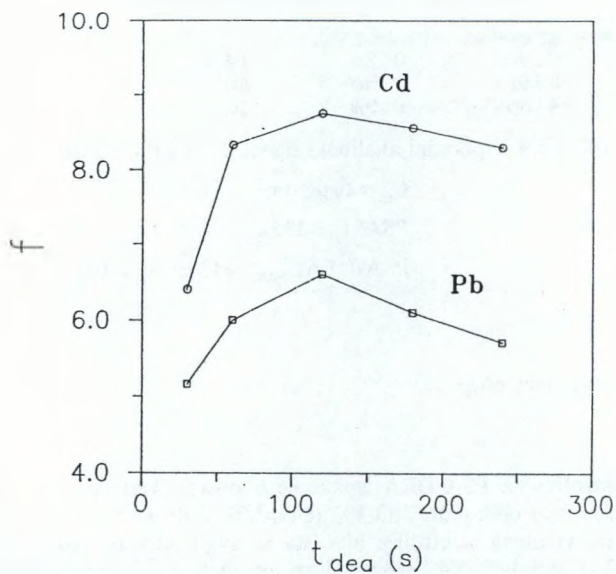
Slika 3.6. Uticaj vremena deaeracije  
 $C_M = 25 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ;  $t_{\text{el}} = 60 \text{ s}$

Uticaj dužih vremena elektrolize (do 600 s) takođe je ispitan u navedenom opsegu sadržaja kadmijuma i olova, a na sl.3.6. prikazani su rezultatu ispitivanja za sadržaj elemenata od  $25 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ .

Na slici 3.9. (originalan zapis sa štampača) prikazani su rezultati uporednih analiza rastvora kadmijuma i olova sadržaja  $C = 10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , dobijenih primenom PSA i PSA-DEA. Vreme elektrolize u PSA je odgovaralo zbiru vremena deaeracije i elektrolize u PSA-DEA.

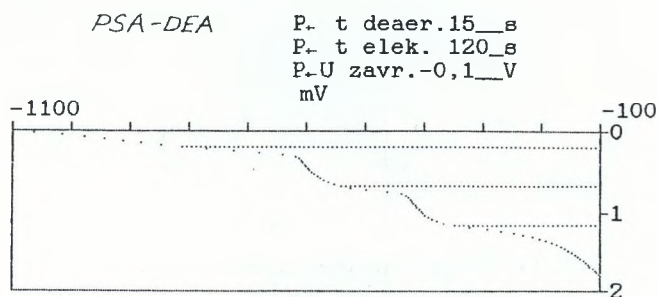
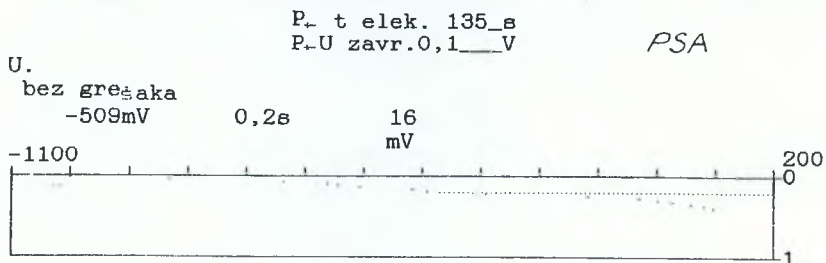


Slika 3.7. Faktori povećanja analitičkih signala PSA-DEA ( $C_M = 50 \mu\text{g/dm}^3$ )



Slika 3.8. Faktori povećanja analitičkog signala PSA-DEA ( $C_M = 10 \mu\text{g/dm}^3$ )





100 mV po podeoku; 2 mV po tacki  
1 s po podeoku; 1 odmerka po tacki  
U.

bez grešaka		
-913mV	0,2s	14
-596mV	0,5s	40
-418mV	0,5s	40

Slika 3.9. Uporedni analitički signali PSA i PSA-DEA

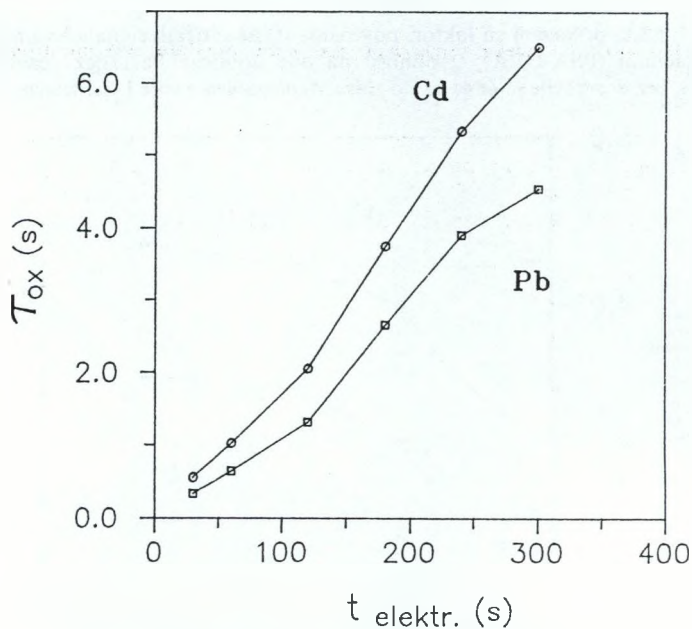
$$C_m = 10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$$

$$\text{PSA: } t_{el} = 135 \text{ s}$$

$$\text{PSA-DEA: } t_{DFA} = 15 \text{ s; } t_{el} = 10 \text{ s}$$

### 3.2.1.2. Uticaj vremena elektrolize

Uticaj vremena elektrolize na PSA-DEA ispitao je u opsegu vremena od 60 s do 360 s za sadržaje kadmijuma i olova od  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  do  $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ . S obzirom da je zavisnost analitičkog signala PSA-DEA od vremena elektrolize bila ista za sve ispitivane sadržaje u navedenom opsegu, na sl. 3.10. i u tabeli 3.4. prikazani su rezultati ispitivanja dobijeni za sadržaj elemenata od  $50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ .



Slika.3.10. Uticaj vremena elektrolize  
 $C = 50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ;  $t_{\text{DEA}} = 15 \text{ s}$

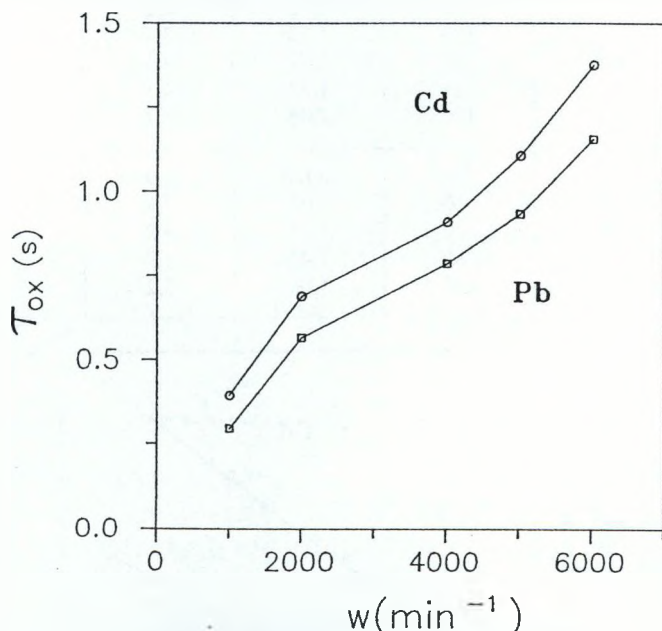
Tabela 3.4.

Reproduktivnost analitičkih signala PSA-DEA  
pri različitim vremenima elektrolize ( $C_M = 50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

elemenat	$t_{\text{el}} (\text{s})$	$\tau_{\text{ox}} (\text{s})$	$K_v (\%)$
Cd	30	0,55	2,6
	60	1,02	2,4
	120	2.05	2,3
	180	3,75	2,7
	240	5,33	2,9
	300	6,51	3,1
Pb	30	0,33	3,1
	60	0,64	2,7
	120	1,31	2,9
	180	2,65	3,6
	240	3,91	4,8
	300	4,55	4,9

### 3.2.1.3. Uticaj brzine mešanja rastvora

Uticaj brzine mešanja rastvora ispitivan je pri pet brzina obrtanja teflonskog štampanog mešača mehaničke mešalice od 1000, 2000, 4000, 5000 i 6000  $\text{min}^{-1}$ . Dugoročna nestabilnost brzine obrtanja je iznosila  $\pm 6\%$  od nazivne brzine. Uticaj ovog faktora ispitivan je u širem opsegu koncentracija kadmijuma i olova, pri različitim vremenima elektrolize. U svim ispitivanjima zavisnost analitičkog signala od brzine mešanja rastvora je imala isti karakter, a na sl.3.11. prikazan je uticaj ovog faktora pri analizi rastvora sa sadržajem analita od 60  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ .

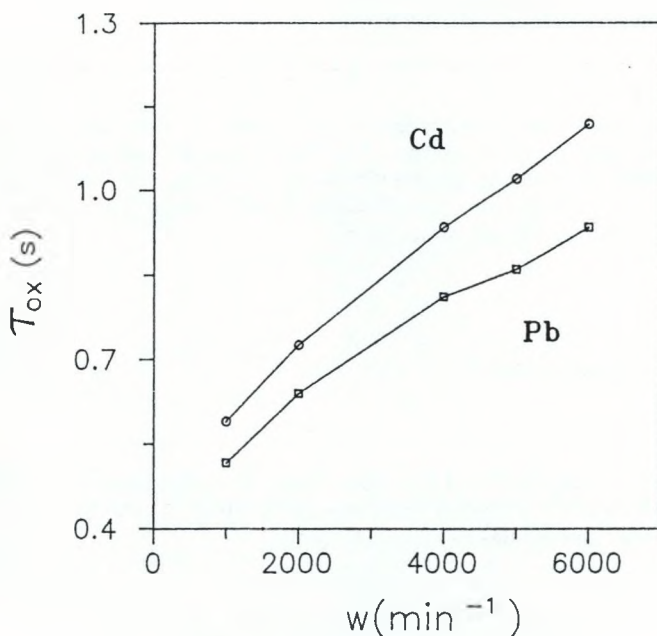


Slika.3.11. Uticaj brzine mešanja rastvora (PSA-DEA)  
 $C_M = 60 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ;  $t = 60 \text{ s}$ ;  $t_{\text{DEA}} = 15 \text{ s}$

Tabela 3.5.

Reproduktivnost analitičkih signala PSA-DEA  
pri različitim brzinama mešanja rastvora  
( $C_M = 60 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

element	W ( $\text{min}^{-1}$ )	$\tau_{\text{ox}}$ (s)	K <sub>v</sub> (%)
Cd	1000	0,39	4,4
	2000	0,69	3,2
	4000	0,91	3,5
	5000	1,11	3,7
	6000	1,38	3,9
Pb	1000	2,29	4,8
	2000	0,57	3,4
	4000	0,79	3,9
	5000	0,93	4,2
	6000	1,16	4,3



Slika.3.12. Uticaj brzine mešanja rastvora (PSA)  
 $C_M = 200 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ;  $t_{el} = 60 \text{ s}$

Tabela 3.6.

Reproduktivnost analitičkih signala PSA pri  
 različitim brzinama mešanja rastvora  
 ( $C_M = 200 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

elemenat	W(min <sup>-1</sup> )	$\tau_{ox}$ (s)	$K_v$ (%)
Cd	1000	0,59	3,9
	2000	0,72	2,9
	4000	0,93	3,3
	5000	1,02	3,5
	6000	1,12	3,8
Pb	1000	0,52	4,3
	2000	0,64	2,6
	4000	0,81	3,1
	5000	0,86	3,3
	6000	0,93	3,3

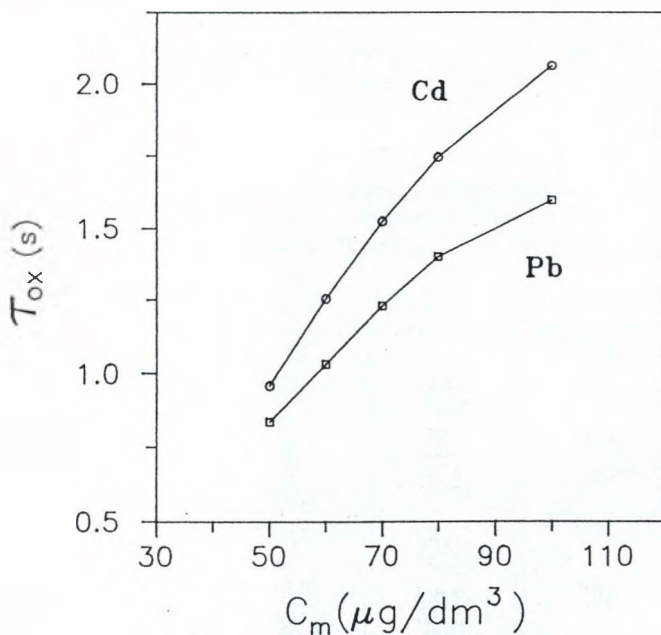
U cilju upoređivanja uticaja brzine mešanja u PSA-DEA i PSA, na sl.3.12. i u tabeli 3.6. prikazani su rezultati ispitivanja ovog uticaja u PSA bez deaeracije.

### 3.2.1.4. Uticaj debljine tankoslojne živine elektrode

U opsegu od 30 nm do 300 nm, debljina živine radne elektrode nema značajnog uticaja na vrednosti analitičkih signala PSA-DEA kao i PSA bez deaeracije. Uočeno je samo neznatno smanjenje analitičkih signala manje plemenitih metala u slučaju primene radnih elektroda veoma male debljine ( $l < 50$  nm), a ono se može objasniti bržom difuzijom metala do površine elektrode, odnosno njihovom bržom oksidacijom.

### 3.2.1.5. Linearnost analitičkog signala

Linearnost analitičkog signala PSA-DEA ispitana je u opsegu sadržaja elemenata od  $0,25 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  do  $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Rezultati ispitivanja su prikazani na sl.3.13., 3.14. i 3.15., a reproduktivnost određivanja u tabelama 3.7., 3.8. i 3.9.



Slika 3.13. Linearnost analitičkog signala PSA-DEA

$C_M = 50-100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ;  $t_{cl} = 60$  s;  $t_{DEA} = 15$  s

(Cd) $\tau_{ox} = 0,022 C_M + 0,08$ ;  $r = 0,990$

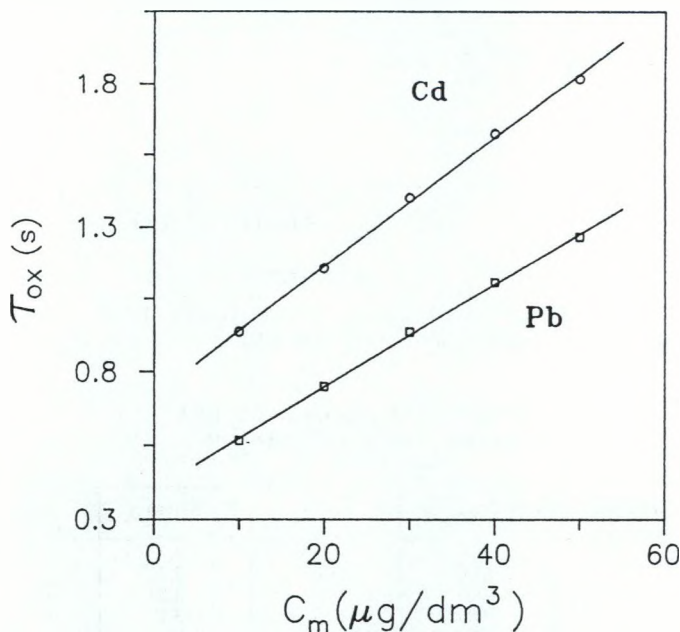
(Pb) $\tau_{ox} = 0,015 C_M + 0,11$ ;  $r = 0,986$



Tabela 3.7.

Reproduktivnost analitičkog signala PSA-DEA  
( $C_M = 50-100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

elemenat	$C_M(\mu\text{g}/\text{dm}^3)$	$\tau_{\text{ox}}(\text{s})$	$K_v(\%)$
Cd	50	0,96	2,2
	60	1,25	3,4
	70	1,52	3,6
	80	1,74	4,1
	100	2,06	4,7
Pb	50	0,84	2,9
	60	1,03	3,9
	70	1,23	3,8
	80	1,40	4,9
	100	1,60	5,2



Slika 3.14. Linearnost analitičkog signala PSA-DEA

$C_M = 10-50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ;  $t_{\text{el}} = 120 \text{ s}$ ;  $t_{\text{DEA}} = 15 \text{ s}$

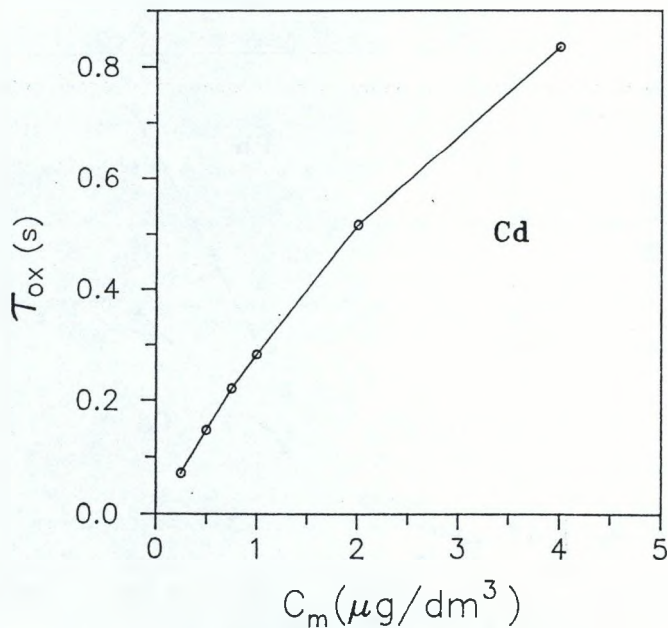
(Cd) =  $0,022 C_M + 0,67$ ;  $r = 0,999$

(Pb) =  $0,018 C_M + 0,35$ ;  $r = 0,999$

Tabela 3.8.

Reproduktivnost analitičkog signala PSA-DEA  
( $C_M = 10\text{--}50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

elemenat	$C_M(\mu\text{g}/\text{dm}^3)$	$\tau_{\text{ox}}(\text{s})$	$K_v(\%)$
Cd	10	0,88	1,7
	20	1,11	1,7
	30	1,35	2,0
	40	1,57	2,7
	50	1,77	2,8
Pb	10	0,52	3,0
	20	0,70	2,9
	30	0,88	2,8
	40	1,06	3,5
	50	1,22	3,4



Slika 3.15. Linearnost analitičkog signala PSA-DEA

$C_M = 0,25\text{--}5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ;  $t_{\text{el}} = 360 \text{ s}$ ;  $t_{\text{DEA}} = 15 \text{ s}$ ;

$\tau_{\text{ox}} = 0,2 C_M + 0,06$ ;  $r = 0,993$

Tabela 3.9.

Reproduktivnost analitičkog signala PSA-DEA  
( $C_M = 0,25-5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

elemenat	$C_M(\mu\text{g}/\text{dm}^3)$	$\tau_{ox}$ (s)	$K_v(\%)$
Cd	0,25	0,071	6,8
	0,5	0,147	5,6
	0,75	0,221	4,1
	1,0	0,283	4,3
	2,0	0,516	3,9
	4,0	0,836	3,2

### 3.2.1.6. Diskusija rezultata ispitivanja PSA-DEA

Na osnovu ukupnih ispitivanja i prikazanih zavisnosti analitičkih signala od vremena deaeracije (sl.3.4.,3.5.,3.6.), može se zaključiti da pri datim eksperimentalnim uslovima vreme deaeracije do 240 s značajno utiče na povećanje osetljivosti određivanja. Vremena deaeracije veća od 240 s, osim što ne doprinose značajnom povećanju analitičkih signala, uzrokuju lošiju reproduktivnost i selektivnost, zbog otežanih uslova oksidacije i "razvlačenja" potenciograma (tab.3.1.,3.2.,i3.3.). Optimalno vreme deaeracije zavisi od koncentracije analita u ispitivanom rastvoru. Što je koncentracija analita veća, moguće je efikasno primeniti duže vreme deaeracije. Na primer, u rastvoru cinka, kadmijuma i olova, sadržaja oko  $80 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  moguća je PSA-DEA uz vreme deaeracije od 300 s, čime se ostvaruje povećanje analitičkih signala navedenih elemenata (u odnosu na PSA bez deaeracije) i do trideset puta. U rastvorima nižih sadržaja ispitivanih elemenata, zbog "razvlačenja" potenciograma duža deaeracija se može primeniti samo ako postoji mogućnost automatskog oduzimanja "bazne linije", odnosno analitičkog signala matriksa koji se registruje bez prethodne elektrolize. Striping analizator M1, nema tu mogućnost i to je bio jedan od razloga primene kratkog vremena deaeracije u trajanju od 15 s, u svim navedenim ispitivanjima vezanim za PSA-DEA. Međutim, kratko vreme deaeracije omogućilo je izvođenje analiza koje se po reproduktivnosti, selektivnosti i trajanju nisu značajno razlikovale od onih izvedenih klasičnom PSA. Sa druge strane, odabrano vreme deaeracije je bilo dovoljno dugo da se značajno smanji sadržaj kiseonika i tako poveća osetljivost određivanja.

Povećanje osetljivosti PSA primenom delimične deaeracije uzorka veće je kod plemenitijih metala, naročito u oblasti većih koncentracija i pri dužim vremenima deaeracije. S obzirom da brzina oksidacije ne zavisi od plemenitosti elemenata koji se oksiduje, sporije rastvaranje depozita plemenitijih elemenata posledica je eksperimentalnih uslova rada, difuzionih koeficijenta elemenata i osobina njihovih amalgama. Međutim, što je metal plemenitiji, reproduktivnost i selektivnost PSA-DEA opadaju zbog otežane oksidacije depozita, tim više što je duža deaeracija (tab.3.1., 3.2., 3.3.). Upoređivanjem analitičkih signala kadmijuma i olova dobijenih primenom PSA-DEA i PSA bez deaeracije ( $C=50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ), uočava se veći uticaj delimične deaeracije na signal olova (plemenitijeg elementa), ali pri vremenima deaeracije dužim od 60 s (sl. 3.7.). Pri analizi rastvora sa nižim sadržajem ispitivanih elemenata ( $C=10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ), dobijene su veće vrednosti faktora povećanja za kadmijum (sl. 3.8.), što je posledica manje osetljivosti klasične PSA pri određivanju kadmijuma, u odnosu na olovo.

Treba istaći da su prikazane vrednosti faktora povećanja osetljivosti PSA-DEA manje od stvarnih. Naime, u cilju da ukupno vreme analize PSA-DEA i PSA bude isto, vreme elektrolize u PSA je bilo duže od vremena elektrolize PSA-DEA, upravo za vrednost vremena deaeracije.

Potencijal rastvaranja analita u PSA-DEA ne zavisi značajno od vremena deaeracije. Pomeranje potencijala rastvaranja ka pozitivnijim vrednostima bilo je zapaženo samo u slučajevima analiza veoma malih količina analita i to kada su primenjena duža vremena deaeracije ("razvlačenje" potenciograma).

Zavisnost analitičkog signala PSA-DEA od vremena elektrolize karakteriše tačka "preloma", koja je više izražena pri analizi nižih sadržaja ispitivanih elemenata. Sa smanjenjem koncentracije analita "prelomna" tačka se pomera ka većim vrednostima vremena elektrolize. Na grafiku prikazanom na sl. 3.10. može se uočiti ovaj karakteristični "prelom" u oblasti vremena elektrolize od oko 120 s. S obzirom da je pri ispitivanju uticaja vremena deaeracije utvrđeno da je efekat delimične deaeracije veći pri određivanju većih koncentracija analita, pojava "prelomne" tačke može se objasniti povećanjem osetljivosti određivanja usled veće količine izdvojenog depozita. Pri većim vrednostima vremena elektrolize, funkcija zavisnosti analitičkog signala PSA-DEA od trajanja elektrolize se postepeno zakrivljuje. Do zakrivljenja funkcije dolazi zbog toga što je izdvojena količina depozita nakon dužih vremena elektrolize suviše velika da bi je smanjena količina kiseonika u rastvoru mogla u potpunosti oksidovati. Ova pojava je analogna visokom stepenu iskorišćenja u fazi elektrolize PSA bez deaeracije, koji bi bio ostvaren pri veoma dugim vremenima elektrolize. Potvrda ispravnosti ove analogije dobijena je ispitivanjem korelativnosti eksperimentalnih podataka PSA-DEA sa teorijskom funkcionalnom zavisnosti iskorišćenja elektrolize ( $\eta$ ) od vremena (jedin. 2.23), koja je u okviru ovog rada izvedena za modifikaciju PSA bez deaeracije.

Funkcija 2.11., se može napisati i kao

$$1 - \eta = e^{-kt} \quad \dots 3.1.$$

Logaritmovanjem izraza 3.1., dobija se izraz:

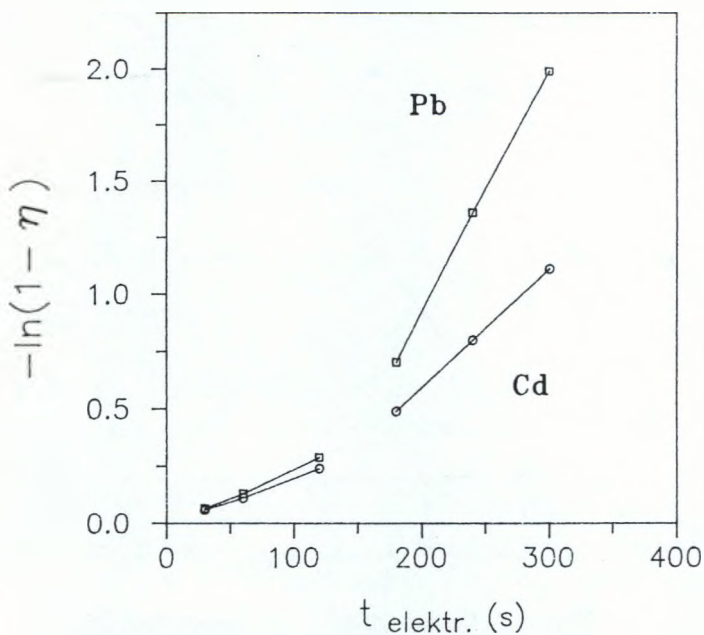
$$-\ln(1 - \eta) = k \cdot t \quad \dots 3.2.$$

S obzirom da je  $\eta = K_{\text{PSA}} \cdot V_R / V_0$  (10), da je  $K_{\text{PSA}} = \tau_{\text{ox}} / C_0^{**}$  (10), i da je zapremina elektrode ( $V_R$ ) poznata, jer je formirana konstantnom strujom, za svaku vrednost analitičkog signala principijelno se može izračunati stepen iskorišćenja koji obuhvata efikasnost elektrolize i delimične deaeracije PSA-DEA. Na slici 3.16. i u tabeli 3.10. prikazane su vrednosti iskorišćenja i korelativnost ( $r$ ) eksperimentalnih podataka PSA-DEA sa funkcijom 3.2., za eksperimentalne podatke iz tabele 3.4. ( $C_M = 50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ,  $t_{\text{DEA}} = 15 \text{ s}$ ).

Tabela 3.10.

Efikasnost delimične deaeracije u zavisnosti  
od vremena elektrolize ( $C_M = 50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

elemenat	$t_{el}$ (s)	„ $\eta$ “ (%)	r
Cd	30	5,7	0,999
	60	10,5	
	120	21,2	
	180	38,6	0,997
	240	54,9	
	300	67,1	
Pb	30	6,3	0,999
	60	12,1	
	120	24,9	
	180	50,4	0,983
	240	74,2	
	300	86,4	



Slika 3.16. Korelativnost eksperimentalnih rezultata  
PSA-DEA sa funkcijom „ $-\ln(1-\eta)=k \cdot t_{el}$ ”



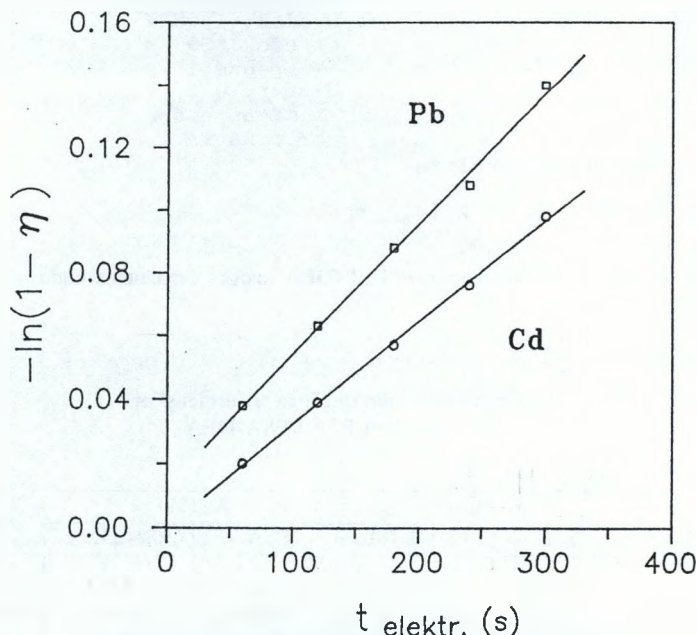
Visoka korelativnost eksperimentalnih rezultata sa funkcijom 3.2. potvrđena je i za modifikaciju PSA bez deaeracije, a rezultati ispitivanja su prikazani u tabeli 3.11. i na sl.3.17.

Male vrednosti odsečaka na ordinati, funkcija prikazanih na sl. 3.10., 3.16. i 3.17., posledica su faze umirenja rastvora, tokom koje se elektroliza i dalje odvija. Vrednosti odsečaka na ordinati su značajno manje u slučaju primene PSA-DEA (sl. 3.10 i 3.16.), što je posledica njene veće osetljivosti.

Tabela 3.11.

Efikasnost elektrolize u PSA bez deaeracije  
( $C_M = 50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

elemenat	$t_{el}(\text{s})$	$\tau_{ox}(\text{s})$	$\eta(\%)$	r
Cd	60	0,20	2,0	0,999
	120	0,37	3,8	
	180	0,54	5,6	
	240	0,71	7,3	
	300	0,91	9,4	
Pb	60	0,20	3,7	0,999
	120	0,32	6,1	
	180	0,44	8,4	
	240	0,54	10,3	
	300	0,69	13,1	



Slika 3.17. Korelativnost eksperimentalnih rezultata PSA sa funkcijom " $-\ln(1-\eta) = k \cdot t_{el}$ "

Rezultati ispitivanja uticaja vremena elektrolize na PSA-DEA, ukazuju da u cilju većeg efekta delimične deaeracije, vreme elektrolize treba biti veće od onog koje odgovara "prelomnoj" tački funkcije vrednosti analitičkog signala od vremena elektrolize. Svakako da ova optimizacija ima smisla jedino pri određivanju onih sadržaja analita koji su praktično nedostižni za PSA bez deaeracije, a to su sadržaji elemenata ispod  $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Pri određivanju sadržaja analita iznad ove granice, PSA-DEA omogućuje dovoljno veliko povećanje osetljivosti PSA i uz vreme elektrolize koje je manje od onog koje odgovara "prelomnoj" tački.

Reproduktivnost određivanja kao i u slučaju primene PSA bez deaeracije, postepeno opada sa povećanjem vremena elektrolize.

Vreme elektrolize, izuzev u slučaju ekstremno kratkih vremena, nema značajnog uticaja na potencijal rastvaranja analita u PSA-DEA.

Brzina mešanja rastvora veoma značajno utiče na povećanje analitičkog signala PSA-DEA u opsegu brzina obrtanja mešača  $1000-2000 \text{ min}^{-1}$  i  $4000-6000 \text{ min}^{-1}$ , dok u opsegu  $2000-4000 \text{ min}^{-1}$  ovaj uticaj nije toliko izražen (sl. 3.11.). Optimalna brzina mešanja rastvora zavisi od zapremine ispitivanog rastvora, a za date eksperimentalne uslove ( $V = 20 \text{ cm}^3$ ) ona se kreće oko  $4000 \text{ min}^{-1}$ , uzimajući u obzir vrednost analitičkog signala i njegovu reproduktivnost (tab. 3.5.).

Upoređujući uticaj brzine mešanja u PSA i PSA-DEA (sl. 3.13. i 3.14.) uočljiv je njen značajno veći uticaj u PSA sa delimičnom deaeracijom. Razlog tome je što brzina mešanja ima najveći uticaj na količinu izdvojenog depozita tokom elektrolize, a kao što je već rečeno, efekat delimične deaeracije je tim veći što je na elektrodi izdvojena veća količina analita. Karakter funkcije zavisnosti analitičkog signala od brzine obrtanja mešača je isti za obe modifikacije PSA. Reproductivnost analitičkih signala pri različitim brzinama mešanja rastvora se ne razlikuje značajno u PSA i PSA-DEA (tab.3.5. i 3.6.). Brzina mešanja rastvora nema značajnog uticaja na potencijal rastvaranja ispitivanih elemenata u PSA-DEA.

Na osnovu prikazanih rezultata ispitivanja linearnosti analitičkog signala PSA-DEA sl. 3.15., 3.16., 3.17., može se zaključiti da se eksperimentalni rezultati uz relativno visoku korelativnost slažu sa pretpostavljenom linearnom zavisnošću. Međutim, u oblastima gornjih granica ispitivanih opsega koncentracija, može se uočiti određeno zakrivljenje funkcije. Razlog ovome je što pri određenim eksperimentalnim uslovima PSA-DEA, vreme elektrolize ne odgovara u potpunosti širem intervalu koncentracija. Naime, duže vreme elektrolize koje je neophodno za određivanje nižih koncentracija ispitivanih elemenata, pri određivanju njihovih znatno viših koncentracija, omogućuje izdvajanje značajno većih količina depozita koje se ne mogu u potpunosti oksidovati smanjenom količinom kiseonika u rastvoru. Ovaj efekat je izražen tim više što je širi ispitivani interval koncentracija (sl. 3.17.)

Ipak, interval koncentracija ispitivanih elemenata u kome postoji veoma dobra linearnost analitičkog signala je dovoljno širok, tako da se sadržaj elemenata pouzdano može odrediti metodom dodatka standarda, svakako uz odgovarajuća vremena elektrolize za određene intervale.

Odsecci na ordinati, funkcija koje definišu linearnost analitičkog signala kadmijuma, javljaju se zbog nešto uvećanih vremena oksidacije. Naime, s obzirom da su analize izvođene u model

rastvorima visokog stepena čistoće, na potenciogramu nije bio registrovan ni jedan elektronegativniji elemenat od kadmijuma. Kako se vreme oksidacije meri između dve prevojne tačke potenciograma, odnosno od početka oksidacije depozita do prvog prevoja, vreme oksidacije kadmijuma je obuhvatalo i kratko vreme od momenta prekida potenciostatske kontrole do postizanja njegovog potencijala rastvaranja. Dodatak nekog elektronegativnijeg elementa, u cilju korektnijeg merenja vremena oksidacije kadmijuma, je izbegavan zbog mogućnosti kontaminacije model rastvora. Ovaj problem se ne javlja pri analizi realnih uzoraka, jer oni gotovo uvek sadrže neki elektronegativniji elemenat (cink).

Odsecci na ordinati, funkcija koje definišu linearnost signala olova, posledica su takođe uvećanih vrednosti analitičkih signala uzrokovanih neminovnom kontaminacijom rastvora olovom, od strane pomoćnog elektrolita i vode. Upravo je to razlog nemogućnosti ispitivanja linearnosti signala olova u opsegu koncentracija ispod  $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  (sl. 3.17.).

Rezultati ispitivanja PSA-DEA, pokazali su da se smanjenjem sadržaja kiseonika primenom delimične deaeracije rastvora u standardnoj elektrohemijskoj ćeliji, može značajno povećati osetljivost određivanja klasične PSA sa kiseonikom kao oksidansom. Veoma je značajno istaći da PSA-DEA i pored vremena koje se utroši za delimičnu deaeraciju, omogućuje znatno bržu analizu istog uzorka, u odnosu na klasičnu PSA.

#### 3.2.1.7. Granica osetljivosti PSA-DEA.

Analiza realnog uzorka.

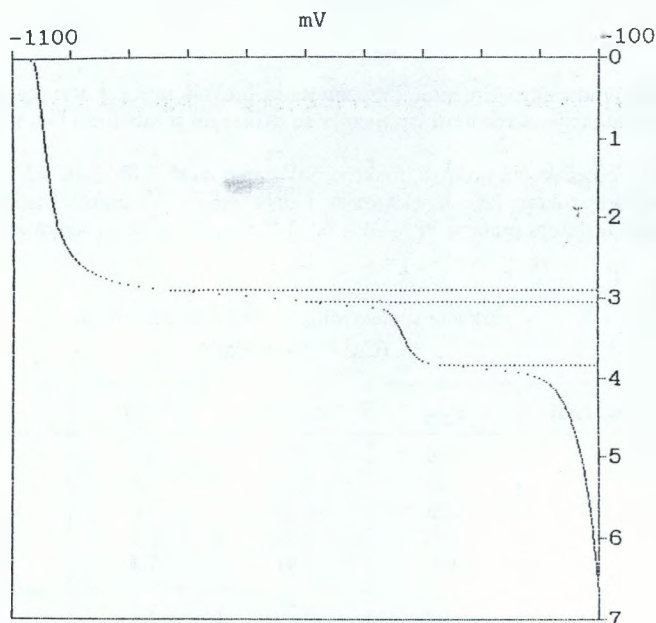
Nakon izvedene optimizacije uslova PSA-DEA, određena je granica osetljivosti, određivanja kadmijuma. Granica osetljivosti PSA-DEA olova nije mogla biti određena zbog sadržaja olova u tridestilovanoj vodi. Ostvarena je granica osetljivosti određivanja kadmijuma od  $50 \text{ ng}/\text{dm}^3$ , uz vreme deaeracije od 15 s i vreme elektrolize od 600 s. Reproductivnost određivanja, izražena kao koeficijent varijacije je iznosila oko 15%.

Mogućnost oduzimanja potenciograma pomoćnog elektrolita od ukupnog potenciograma, svakako da bi još pomerila granicu osetljivosti ove modifikacije PSA, jer bi se mogla primeniti duža vremena delimične deaeracije.

Diferencijalna osetljivost PSA-DEA ( $d\tau_{ox}/dC_M$ ), pri vremenu elektrolize 60 s i vremenu deaeracije od 15 s, za kadmijum iznosi oko  $22 \text{ ms}/(\mu\text{g}/\text{dm}^3)$ .

#### *Analiza realnog uzorka*

Kao realni uzorak je korišćena česmenska voda, koja je odmah po uzorkovanju zakišljena sa hlorovodoničnom kiselinom ("SUPRAPUR") do vrednosti pH 2 i analizirana. U cilju potvrde osetljivosti, tačnosti i reproductivnosti nove modifikacije PSA, izvođene su uporedne analize uzorka primenom PSA-DEA i PSA bez deaeracije u sedam paralelnih proba. Izgled potenciograma PSA-DEA uzorka i česmenske vode prikazan je na sl. 3.18., a određeni sadržaji kadmijuma i olova PSA i PSA-DEA, srednje relativno odstupanje rezultata ove dve modifikacije PSA ( $\delta_r$ ) i njihova reproductivnost, u tabeli 3.12.



Parametri PSA-DEA

ime CESM.VODA  
 V uzor.20 ml  
 V elekt.0 ml  
 t deaer.15 s  
 U elek.-1,094V  
 t elek. 300 s  
 t pauze 15 s  
 U zavr.-0,1 V  
 t mešanja 5 s  
 br.ponavlj.1

Rezultati analize

CD 2,141 $\mu$ g/l  
 PB 13,736 $\mu$ g/l

Slika 3.18. Potenciogram PSA-DEA uzorka česmske vode

Tabela 3.12.

Sadržaji kadmijuma i olova u česmskoj  
 vodi određeni PSA i PSA-DEA

elemenat	$C_M (\mu\text{g}/\text{dm}^3)$		$K_v (\%)$		$\delta_r - (\%)$
	PSA	PSA-DEA	PSA	PSA-DEA	
Cd	2,12	2,37	5,1	4,7	11,1
Pb	13,7	14,4	4,5	4,9	4,98

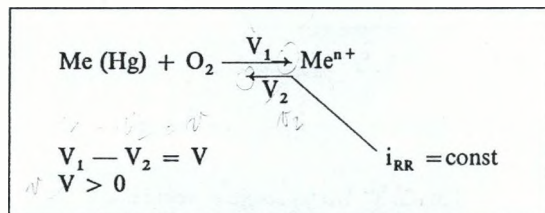
Uporedne analize sadržaja kadmijuma olova u česmenkoj vodi pokazuju da postoji dobro slaganje rezultata dve modifikacije PSA. Nešto veće relativno odstupanje vrednosti sadržaja kadmijuma dobijenih PSA i PSA-DEA posledica je njegovog relativno malog sadržaja. Zahvaljujući visokoj osetljivosti PSA sa delimičnom deaeracijom uzorka, omogućeno je značajno brže određivanje kadmijuma u česmenkoj vodi uz vreme elektrolize od 300 s i vreme deaeracije od 15 s dok je u slučaju primene PSA bez deaeracije neophodno vreme elektrolize iznosilo 720 s. Primena dužih vremena deaeracije bi doprinela još značajnijem povećanju osetljivosti određivanja PSA-DEA, ali kao što je već rečeno, to je uslovljeno mogućnošću automatskog oduzimanja potenciograma pomoćnog elektrolita od potenciograma uzorka.

Inače po Pravilniku SFRJ (192), dozvoljen sadržaj kadmijuma je  $5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , a olova  $50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ .



### 3.2.2. PSA SA KONSTANTNOM INVERZNOM STRUJOM U ANALITIČKOM KORAKU

Povećanje osetljivosti PSA bez deaeracije, primenom konstantne inverzne struje u analitičkom koraku, zasniva se na usporavanju brzine oksidacije depozita rastvorenim kiseonikom. Saopštavanjem inverzne konstantne struje omogućuje se reredukcija tek oksidovanog depozita i to u više navrata, a broj re-redukcija, odnosno produženje vremena oksidacije zavisi od vrednosti saopštene struje. Struja re-redukcije mora biti pažljivo odabrana, jer u slučaju saopštavanja suviše velikih vrednosti struja, potencijal radne elektrode se pomera ka negativnim vrednostima. Dakle, u ovoj specifičnoj "kompeticiji" rastvorenog kiseonika i konstante struje, brzina oksidacije mora biti veća od brzine re-redukcije. Što je razlika u brzini ove dve reakcije manja, efekat reredukcije je veći, a time i osetljivost određivanja. Analitički korak ove specifične modifikacije PSA sa re-redukcijom (PSA-RR), koja je uzrokovana saopštavanjem konstantne inverzne struje u analitičkom koraku, prikazan je šematski na sl.3.19.



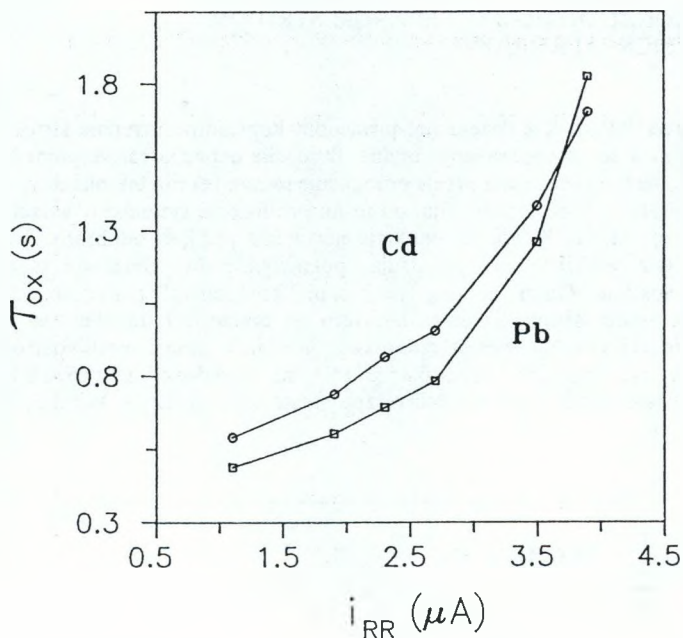
Slika 3.19. Šema analitičkog koraka u PSA-RR

- $V_1$  — brzina oksidacije depozita  
 $V_2$  — brzina re-redukcije oksidovanog oblika depozita  
 $V$  — brzina reakcije PSA-RR

Sva ispitivanja vezana za modifikaciju PSA sa re-redukcijom, izvedena su u standardnoj elektrohemijskoj ćeliji, uz već navedene opšte uslove određivanja. Vrednosti ispitivanih struja re-redukcije su se kretale od 1 — 5  $\mu\text{A}$ , odnosno odgovarajuće gustine struje od 21 — 70  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

#### 3.2.2.1. Uticaj struje re-redukcije

Uticaj struje re-redukcije je ispitivan u opsegu sadržaja kadmijuma i olova od 1  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  do 100  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Na sl.3.20. i 3.21. i u tabelama 3.13. i 3.14., prikazani su rezultati ispitivanja ovog uticaja za sadržaje elemenata od 100  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  i 10  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ .



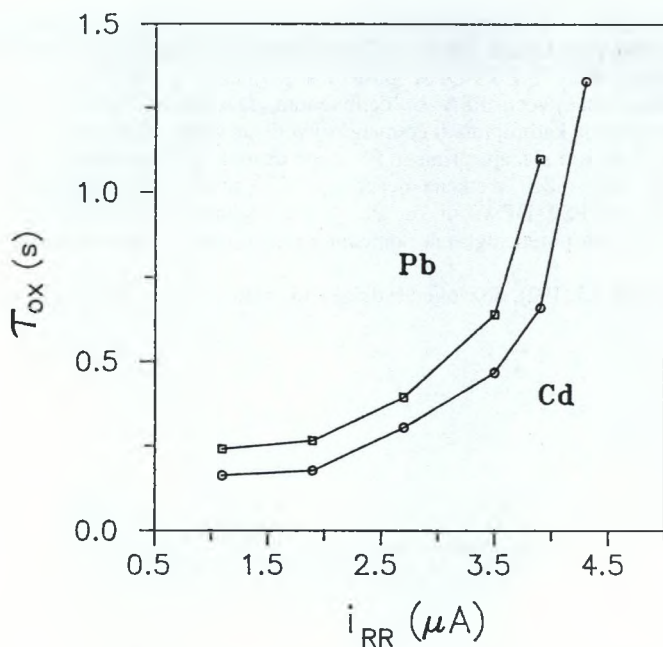
Slika 3.20. Uticaj struje re-redukcije  
 $C_M = 100 \mu g/dm^3$ ;  $t_{el} = 60 s$

Faktori povećanja analitičkih signala PSA sa re-redukcijom u odnosu na uobičajenu PSA sa kiseonikom kao oksidansom, dati su grafički na sl.3.22. i 3.23.

Tabela 3.13.

Reproduktivnost analitičkog signala  
 PSA-RR ( $C_M=100\mu g/dm^3$ )

elemenat	$i_{RR} (\mu A)$	$\tau_{ox} (s)$	$K_v (\%)$
Cd	1,1	0,54	3,2
	1,9	0,69	2,0
	2,3	0,82	4,2
	2,7	0,90	4,0
	3,5	1,33	4,3
	3,9	1,65	5,3
Pb	1,1	0,44	2,5
	1,9	0,55	3,1
	2,3	0,64	4,9
	2,7	0,73	4,9
	3,5	1,21	5,1
	3,9	1,78	7,2

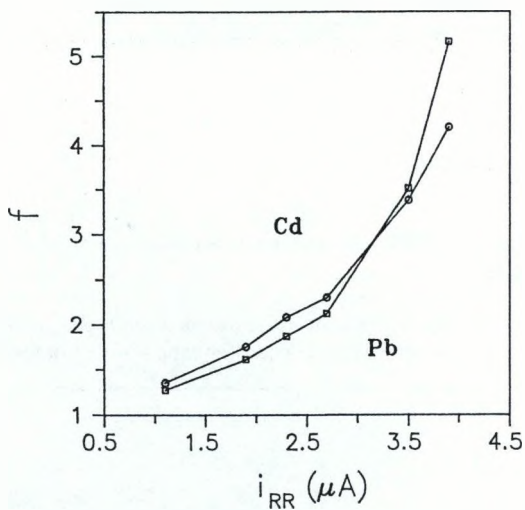


Slika 3.21. Uticaj struje re-redukcije  
 $C_M = 10 \mu g/dm^3$ ;  $t_{el} = 120 s$

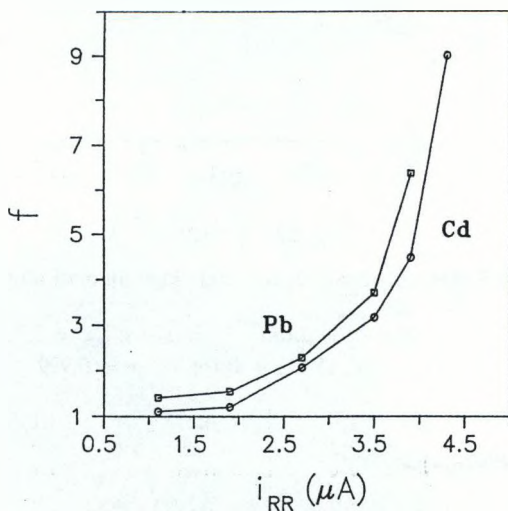
Tabela 3.14.

Reproduktivnost analitičkog signala PSA-RR  
 $(C_M = 10 \mu g/dm^3)$

elemenat	$i_{RR} (\mu A)$	$\tau_{ox} (s)$	$K_v (%)$
Cd	1,1	0,16	4,1
	1,9	0,18	4,2
	2,7	0,30	6,5
	3,5	0,47	6,4
	3,9	0,66	6,9
	4,3	1,33	7,9
Pb	1,1	0,24	4,3
	1,9	0,27	4,1
	2,7	0,39	6,9
	3,5	0,64	7,1
	3,9	1,10	7,5
	4,3	103,0	9,2



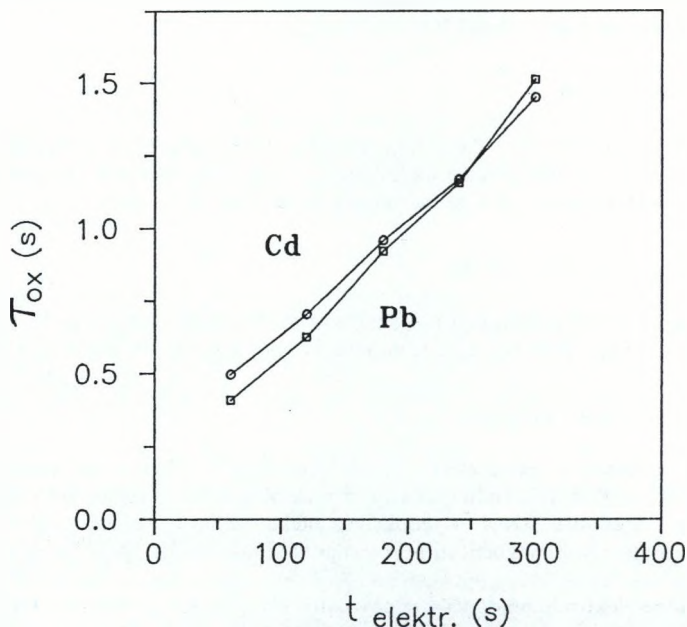
Slika 3.22. Faktori povećanja analitičkih signala  
PSA-RR ( $C_M = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )



Slika.3.23. Faktori povećanja analitičkih signala  
PSA-RR ( $C_M = 10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

### 3.2.2.2. Uticaj vremena elektrolize

Uticaj vremena elektrolize na vrednosti analitičkog signala PSA-RR ispitan je u širem opsegu sadržaja kadmijuma i olova. S obzirom na isti karakter dobijenih funkcija, na sl.3.24. i u tabeli 3.15. prikazani su samo rezultati ispitivanja dobijeni za sadržaj kadmijuma i olova od  $24 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ .



Slika 3.24. Uticaj vremena elektrolize

$C_M = 24 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ;  $t_{el} = 60 \text{ s}$ ;  $i_{RR} = 3,1 \mu\text{A}$

(Cd)  $\tau_{ox} = 0,404 \cdot e^{0,0044 \cdot t_{el}}$ ;  $r = 0,993$

(Pb)  $\tau_{ox} = 0,320 \cdot e^{0,0054 \cdot t_{el}}$ ;  $r = 0,992$

Tabela 3.15.

Reproduktivnost analitičkog signala PSA-RR  
( $C_M = 24 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

element	$t_{el}$	$\tau_{ox} \text{ (s)}$	$K_v \text{ (%)}$
Cd	60	0,50	2,2
	120	0,70	3,1
	180	0,96	4,1
	240	1,17	4,2
	300	1,45	4,8
Pb	60	0,41	3,3
	120	0,62	3,9
	180	0,92	5,2
	240	1,16	5,5
	300	1,51	5,7



### 3.2.2.3. Uticaj debljine tankoslojne živine radne elektrode

Debljina tankoslojne živine elektrode u ispitivanom opsegu od 16 nm do 160 nm nema uticaj na vrednost analitičkih signala kadmijuma i olova dobijenih primenom PSA i PSA sa konstantnom inverznom strujom u analitičkom koraku, kao ni na njihove potencijale rastvaranja.

U ispitivanom opsegu debljina radne elektrode, gustina struje pri kojoj je ona formirana, takođe nema uticaja na PSA i PSA-RR.

### 3.2.2.4. Uticaj vrednosti pH

Vrednost pH u opsegu 1,63 — 2,63, koji s obzirom na primenjeni potencijal elektrolize omogućuje reproduktivno određivanje kadmijuma i olova, nema uticaja na vrednost analitičkih signala kadmijuma i olova, kao ni na njihove potencijale rastvaranja.

### 3.2.2.5. Uticaj brzine mešanja rastvora

U ispitivanom opsegu brzina obrtanja mehaničke mešalice ( $1000-6000 \text{ min}^{-1}$ ), utvrđen je isti karakter zavisnosti analitičkih signala kadmijuma i olova, kao i u slučaju PSA i PSA-DEA.

### 3.2.2.6. Primena dve radne elektrode

Primenom dve tankoslojne živine elektrode iste geometrije i debljine, ostvareno je dodatno povećanje osetljivosti PSA-RR kadmijuma i olova za oko 50%. Primena dve radne elektrode zahtevala je veće vrednosti struja re-redukcije, a efekat je naročito bio izražen kod manje plemenitih elemenata, zbog mogućnosti pomeranja vrednosti završnog potencijala.

Primena dve radne elektrode omogućila je povećanje osetljivosti i standardne PSA sa kiseonikom kao oksidansom, ali je efekat bio nešto manje izražen, tako da je ostvareno prosečno povećanje osetljivosti od 40%.

Efekat povećanja osetljivosti PSA primenom dve radne elektrode nije odmah mogao biti objašnjen jer povećanje površine radne elektrode nema značajnog uticaja na PSA. Međutim, u okviru ovih ispitivanja utvrđena je interesantna pojava koja objašnjava spomenuti efekat. Naime, prisustvo druge radne elektrode u rastvoru, izaziva povećanje vrednosti analitičkog signala ispitivanih elemenata i u slučaju kada joj se tokom elektrolize ne saopštava razlika potencijala. Ostvareno povećanje vrednosti analitičkih signala je bilo identično povećanju koje je dobijeno u slučaju kada je obema elektrodama bio saopšten potencijal elektrolize.

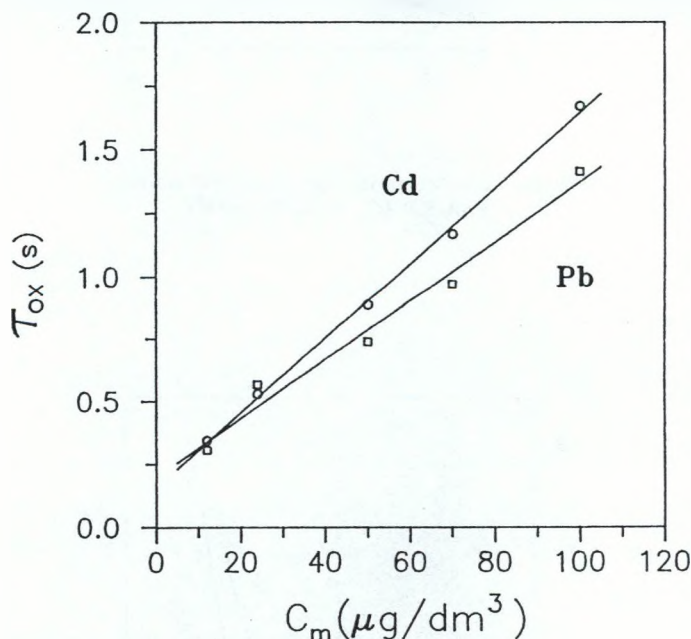
Dakle, povećanje osetljivosti određivanja primenom dve radne elektrode nije posledica povećanja površine radne elektrode, već neelektričnog uticaja druge radne elektrode. Ovaj uticaj veoma zavisi od položaja "neelektrične" radne elektrode, kao i od vrste elektrodnog materijala. Tako na primer, uticaj druge radne elektrode je bio najveći u slučaju kada je bila primenjena tankoslojna živina elektroda, a znatno manji u slučaju primene radnih elektroda od staklastog ugljenika ili platine. Uticaj elektrodnog materijala "neelektrične" radne elektrode svakako je povezan sa uslovima određivanja ispitivanih elemenata, koji su odgovarajući za primenu tankoslojne živine elektrode, ali ne i za elektrode od staklastog ugljenika ili platine.

Ispitivanje ovakvih fenomena nije bilo predmet ove disertacije, tako da rezultati ispitivanja vezanih za "neelektrični" uticaj druge radne elektrode koji su u toku, ovom prilikom neće biti detaljnije razmotreni.

### 3.2.2.7. Linearnost analitičkog signala

Linearnost analitičkog signala u PSA-RR ispitana je u opsegu sadržaja ispitivanih elemenata od  $0,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  do  $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ .

Linearnost analitičkog signala olova u rastvorima sadržaja manjih od  $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  nije mogla biti ispitana zbog kontaminacije olovom od strane tridestilovane vode i pomoćnog elektrolita.



Slika 3.25. Linearnost analitičkih signala kadmijuma i olova u PSA-RR

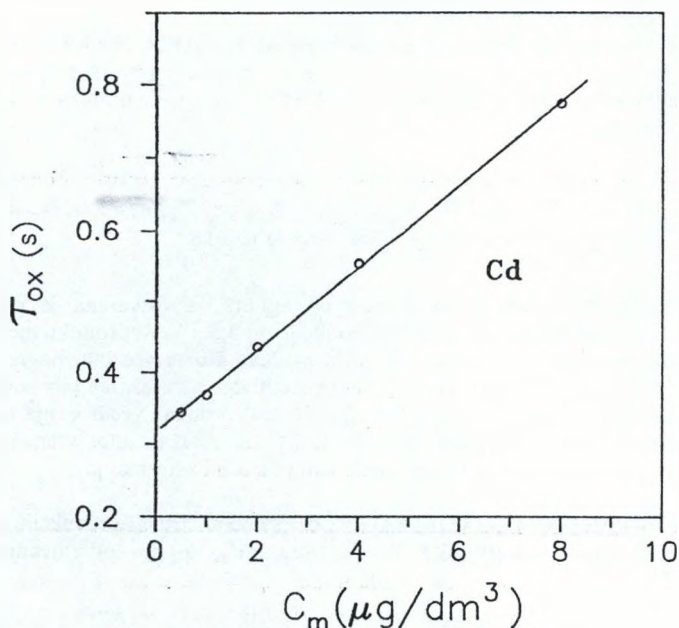
$C_M = 10 - 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ;  $t_{\text{el}} = 120 \text{ s}$ ;  $i_{\text{RR}} = 2,7 \mu\text{A}$

(Cd)  $\tau_{\text{ox}} = 0,015 C_M + 0,16$ ;  $r = 0,999$

Tabela 3.16.

Reproduktivnost analitičkih signala kadmijuma  
i olova u PSA-RR ( $C_M = 10 - 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

elemenat	$C_M (\mu\text{g}/\text{dm}^3)$	$\tau_{ox} (\text{s})$	$K_v (\%)$
Cd	12	0,34	5,1
	24	0,53	4,8
	50	0,88	3,1
	70	1,17	3,5
	100	1,67	4,56
Pb	12	0,31	6,3
	24	0,57	5,2
	50	0,74	3,9
	70	0,97	3,8
	100	1,41	5,7



Slika 3.26. Linearnost analitičkog signala kadmijuma u PSA-RR  
 $C_M = 0,5 - 10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ;  $t_{el} = 240 \text{ s}$ ;  $i_{RR} = 3,9 \mu\text{A}$   
 $\tau_{ox} = 0,057 C_M + 0,32$ ;  $r = 0,999$

Na slikama 3.25. i 3.26. i u tabelama 3.16. i 3.17. prikazani su rezultati ispitivanja linearosti analitičkih signala PSA-RR, za opseg sadržaja kadmijuma i olova od  $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  do  $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  i kadmijuma od  $0,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  do  $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ .

Tabela 3.17.

Reproduktivnost analitičkog signala kadmijuma  
u PSA-RR ( $C_M = 0,5 - 10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

element	$C_M (\mu\text{g}/\text{dm}^3)$	$\tau_{\text{ox}} (\text{s})$	$K_v (\%)$
Cd	0,5	0,34	6,9
	1	0,37	5,7
	2	0,44	4,7
	4	0,55	4,5
	8	0,77	6,1

### 3.2.2.8. Diskusija rezultata ispitivanja PSA-RR

Zavisnost analitičkog signala PSA-RR od struje re-redukcije je eksponencijalno rastućeg karaktera (sl.3.20. i 3.21.). Kao što je već istaknuto, struja re-redukcije mora biti pažljivo odabrana, jer suviše velike vrednosti struja ne samo da smanjuju reproduktivnost određivanja, već mogu izazvati i promenu potencijala radne elektrode ka negativnim vrednostima.

Uticaj struje re-redukcije je veći u slučaju određivanja plemenitijih metala, što se naročito uočava pri određivanju manjih sadržaja elemenata i u slučaju primene većih vrednosti struja (sl.3.22. i 3.23.). Međutim, pri određivanju manje plemenitih elemenata, moguće je saopštiti veće vrednosti struja re-redukcije, prekidajući analitički korak odmah nakon oksidacije njihovog depozita. Zadavanjem negativnijih vrednosti završnog potencijala analize sprečava se pomeranje potencijala radne elektrode ka negativnijim vrednostima i omogućuje određivanja ovih elemenata. Granica osetljivosti za PSA-RR kadmijuma ( $60 \text{ ng}/\text{dm}^3$ ) je ostvarena upravo na taj način, zadavanjem završnog potencijala analize od  $-0,5 \text{ V}$ . Potencijal rastvaranja kadmijuma u datim eksperimentalnim uslovima se kretao oko  $-0,6 \text{ V}$ . Svakako da se na ovaj način onemogućuje određivanje narednog, plemenitijeg elementa.

Uopšteno posmatrano što su koncentracije ispitivanih elemenata manje, potrebno je saopštiti veće vrednosti struje re-redukcije, ali i negativnije vrednosti završnog potencijala analize.

Primena većih struja re-redukcije dovodi do "razvlačenja" potenciograma i smanjenja selektivnosti određivanja. Ostvarena osetljivost određivanja PSA-RR bi kao i u slučaju PSA-DEA mogla biti još veća, ako bi se od potenciograma uzorka automatski oduzimao potenciogram pomoćnog elektrolita registrovan bez prethodne elektrolize uzorka.

Reproduktivnost PSA-RR ne razlikuje se značajno od reproduktivnosti PSA, pri manjim vrednostima struje re-redukcije. Primena većih struja re-redukcije ima za posledicu opadanje reproduktivnosti, koje je naročito izraženo kod plemenitijih metala, zbog otežanih uslova njihove oksidacije (tab.3.13. i 3.14.).

Struja re-redukcije u PSA-RR nema značajnog uticaja na potencijal rastvaranja ispitivanih elemenata.

Zavisnost analitičkog signala PSA-RR od vremena elektrolize je eksponencijalnog karaktera, sa malim vrednostima eksponencijalnog koeficijenta. Visoke vrednosti prikazanih koeficijenata korelacije ( $r$ ), ukazuju na dobro slaganje eksperimentalnih rezultata i pretpostavljene funkcije. Eksponencijalni karakter funkcije, posledica je efekta re-redukcije, koji povećava iskorišćenje ostvareno tokom elektrolize, tim više što je ona duža, odnosno što je na elektrodi izdvojena veća količina depozita. Korelativnost dobijenih eksperimentalnih rezultata (tab.3.15.) sa teorijskom zavisnošću iskorišćenja tokom elektrolize od vremena elektrolize (jedn.2.11.), prikazana je u tabeli 3.18.

Tabela 3.18.

Efikasnost PSA-RR u zavisnosti od vremena elektrolize ( $C_M = 24 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

elemenat	$t_{el}$ (s)	„ $\eta$ “ (%)	$r$
Cd	60	10,7	0,996
	120	15,1	
	180	20,6	
	240	25,1	
	300	31,1	
Pb	60	16,2	0,983
	120	24,7	
	180	36,5	
	240	45,7	
	300	59,8	

„ $\eta$ “ — iskorišćenje elektrolize PSA-RR

S obzirom na dobijene koeficijente korelacije može se reći da postoji dobra korelativnost eksperimentalnih podataka i funkcije 2.11. Naime, za navedeni broj podataka, koeficijent korelacije mora biti veći od 0,96, da bi se uz 99% verovatnoću moglo reći da postoji njihova korelativnost sa određenom funkcijom (193).

Nešto lošija linearnost funkcije „ $-\ln(1-\eta)$ “ od vremena elektrolize, koja je dobijena pri određivanju olova, posledica je nešto većih vrednosti iskorišćenja ostvarenih pri dužim vremenima elektrolize. Ovo je potvrda većeg efekta re-redukcije pri saopštavanju konstantne inverzne struje u analitičkom koraku PSA, pri analizi plemenitijih metala.

Rezultati ispitivanja linearnosti analitičkih signala kadmijuma i olova u opsegu sadržaja  $10-100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , veoma dobro se slažu sa pretpostavljenom linearnom zavisnošću, što potvrđuju i visoke vrednosti koeficijenata korelacije (sl.3.25.) (193). Međutim, funkcija prikazana na sl.3.25. ipak ima blago izraženi eksponencijalni karakter, koji je posledica većeg uticaja efekta re-redukcije u slučaju veće količine izdvojenog depozita, odnosno veće koncentracije analita u ispitivanom rastvoru. Ovakav karakter funkcije je u skladu sa već pomenutim i diskutovanim uticajem vremena elektrolize na vrednost analitičkog signala PSA-RR. Što je koncentracija analita manja i što su struja re-redukcije i vreme elektrolize bolje odabrani, linearnost analitičkog signala je bliža idealnoj (sl.3.26.).



Nešto veći odsecci na osi vremena oksidacije pri ispitivanju nižih sadržaja elemenata, posledica su "razvlačenja" potenciograma, koje je izazvano većim vrednostima struja re-redukcije i nemogućnosti odbijanja "bazne linije" od potenciograma ispitivanog uzorka.

Diferencijalna osetljivost ( $d\tau_{ox}/dC_M$ ) određivanja veoma zavisi od primenjene struje re-redukcije, i tim je veća što je veća vrednost primenjene struje. To je potvrđeno povećanjem vrednosti koeficijenta pravca funkcija vremena oksidacije od koncentracije, sa povećanjem struje re-redukcije. Uticaj struje re-redukcije na diferencijalnu osetljivost određivanja kadmijuma vidi se na slikama 3.25. i 3.26.

Reproduktivnost PSA-RR je prikazana u tabelama 3.16. i 3.17. i pri optimalnim uslovima određivanja ona je bolja od reproduktivnosti PSA-DEA. Svakako da ona opada sa koncentracijom ispitivanih elemenata i lošija je za plemenitije elemente, zbog već spomenutih otežanih uslova oksidacije njihovog depozita.

Rezultati ispitivanja PSA-RR, pokazuju da se saopštavanjem konstantne inverzne struje tokom analitičkog koraka, može značajno povećati osetljivost osnovne PSA sa kiseonikom kao oksidansom.

PSA-RR se izvodi u uslovima klasične elektrohemijske ćelije, ne zahteva dodatnu opremu, ni predtretmane ispitivanog rastvora.

Ova specifična tehnika ima nešto manju osetljivost od PSA-DEA, međutim jednostavnija je, brža i reproduktivnija. Pored toga, s obzirom da se pre izvođenja PSA-RR ispitivani rastvor ne podvrgava nikakvom tretmanu (deaeracija u PSA-DEA), mogućnost njegove kontaminacije je svedena na minimum.

### 3.2.2.9. Granica osetljivosti PSA-RR. Analiza realnog uzorka.

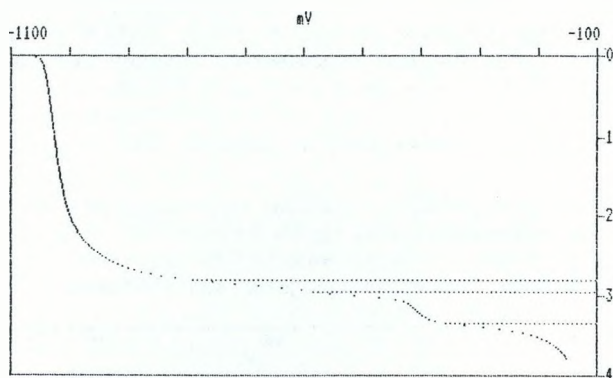
Granica osetljivosti PSA-RR se kreće oko  $60 \text{ ng/dm}^3$ , a ostvarena je pri određivanju kadmijuma, uz elektrolizu od 720 s i struju redukcije od  $3,5 \mu\text{A}$ . Reproductivnost određivanja je iznosila 15%, izražena kao koeficijent varijacije. Kao što je već bilo naglašeno u okviru poglavlja o PSA-DEA i ovde se mora istaći da bi osetljivost određivanja bila znatno veća da je postojala mogućnost odbijanja "bazne linije", odnosno primena većih struja re-redukcije. U navedenim uslovima rada, bilo je neophodno tražiti optimalan odnos vremena elektrolize i struje re-redukcije, kako bi "razvlačenje" potenciograma bilo što manje.

Diferencijalna osetljivost ( $d\tau_{ox}/dC_M$ ) PSA-RR, uz primenu struje re-redukcije od  $2,7 \mu\text{A}$ , pri određivanju kadmijuma iznosi oko  $0,015 \text{ s}/(\mu\text{g/dm}^3)$ , a pri određivanju olova oko  $0,12 \text{ s}/(\mu\text{g/dm}^3)$ .

### *Analiza realnog uzorka*

Tehnika PSA-RR je primenjena za određivanje sadržaja kadmijuma i olova u česmenskoj vodi. Nakon uzorkovanja i odgovarajućeg zakišeljavanja (priprema uzorka ista kao i u slučaju PSA-DEA), uzorak je analiziran standardnom modifikacijom PSA sa kiseonikom kao oksi-

dansom i PSA-RR. Potenciogram i rezultat jedne od sedam analiza realnog uzorka česmenske vode, dobijen primenom PSA-RR prikazan je na sl.3.27.



100 mV po podeoku; 2 mV po tacki

1 s po podeoku; 1 odmerka po tacki

Parametri HSA-PSA

```
ime PIJ.VODA
V uzor.20 ml
V elekt.0,02ml
t de aer.0 s
U elekt.-1,099V
t elekt. 300 s
t pauze 15 s
Istrip.-2,7 uA
U zavr.-0,28 V
t mešanja 5 s
br.ponavlj. 1
```

Rezultati analize

CD	4,995 µg/l
PB	28,829 µg/l

Slika 3.27. Potenciogram uzorka česmenske vode  
dobijen primenom PSA-RR

Visoka osetljivost PSA-RR potvrđena je prilikom analize uzorka česmenske vode. Uporedne analize uzorka primenom modifikacije PSA sa kiseonikom kao oksidansom i PSA-RR, pokazuju da se primenom PSA-RR sadržaj kadmijuma može odrediti uz vreme elektrolize od 300 s, dok je u slučaju primene standardne PSA neophodno vreme elektrolize od 720 s. Rezultati uporednih analiza uzorka, kao i vrednosti relativnih odstupanja ( $\delta\%$ ) rezultata dobijenih primenom dve modifikacije PSA, prikazani su u tabeli 3.19.

Tabela 3.19.

Sadržaj kadmijuma i olova u česmenskoj  
vodi, određeni primenom PSA i PSA-RR

element	$C_M (\mu\text{g}/\text{dm}^3)$		$K_v (\%)$		$\delta\bar{x} (\%)$
	PSA	PSA-RR	PSA	PSA-RR	
Cd	2,9	3,25	5,5	5,1	11,4
Pb	23,2	24,2	5,4	5,3	4,22

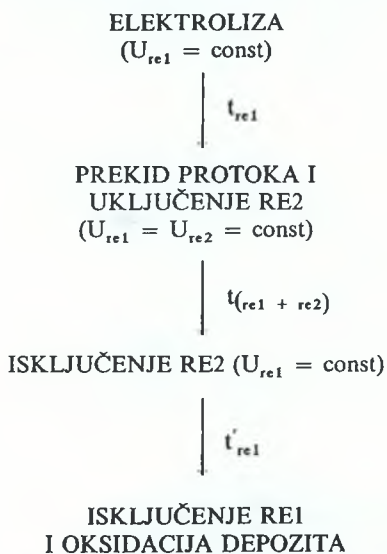
Rezultati uporednih analiza, pokazuju da postoji dobro slaganje rezultata dobijenih primenom PSA i PSA-RR.

### 3.2.3. PSA U PROTOČNOJ TANKOSLOJNOJ ČELIJI

U okviru ovog dela ispitivanja primenjena je tankoslojna protočna ćelija sopstvene konstrukcije (sl.3.2.) i automatska bireta "ABU 80" ("Radiometar"), kojom je ostvarivan protok rastvora kroz ćeliju. Ispitana je mogućnost povećanja osetljivosti protočne PSA sa kiseonikom kao oksidansom, zaustavljanjem protoka ispitivanog rastvora po isteku vremena elektrolize, a pre rastvaranja depozita, kao i saopštavanjem konstantne inverzne struje tokom analitičkog koraka, takođe nakon kraćeg vremena pauze nakon prekida protoka.

Prekidanjem protoka omogućena je redukcija, odnosno "trošenje" kiseonika iz dela rastvora koji je zadržan u ćeliji, a u cilju "usporavanja" oksidacije depozita u analitičkom koraku. Efekat "trošenja" kiseonika još više je uvećan saopštavanjem potencijala elektrolize i radnoj elektrodi veće površine (re2), koja se u okviru ćelije nalazila naspram osnovne radne elektrode (re1). Međutim, radnoj elektrodi re2 potencijal se saopštavao tek nakon prekida protoka i to samo tokom dela pauze. Nakon prekida potenciostatske kontrole radne elektrode re2, osnovnoj radnoj elektrodi je još kraće vreme saopštavan potencijal, a zatim je depozit rastvaran dejstvom kiseonika koji je preostao u radnom rastvoru.

Šema ove specifične modifikacije protočne PSA prikazana je na sl.3.28



Slika 3.28. Shematski prikaz koraka u protočnoj PSA sa dve radne elektrode

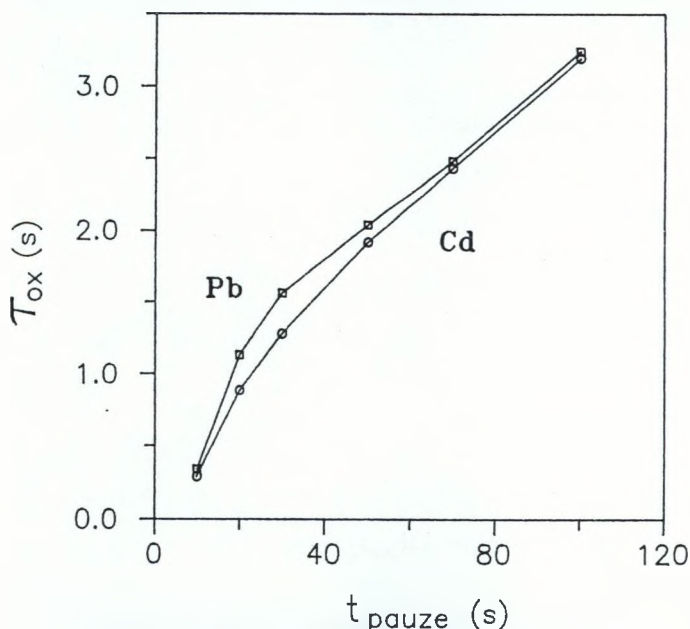
U cilju optimizacije ove specifične protočne PSA, ispitivan je uticaj trajanja pauze nakon prekida protoka, vremena "uključenja" radne elektrode re2, vremena elektrolize, protoka i zapremine tankoslojne protočne ćelije. U okviru primene protočne PSA sa prekidom protoka i sa konstantnom inverznom strujom u analitičkom koraku, optimizovan je odnos trajanja pauze i vrednosti inverzne struje.

Sve analize su rađene pri temperaturi rastvora od 26°C, u pet ponavljanja.

### 3.2.3.1. Uticaj prekida protoka

Protočna PSA sa kiseonikom kao oksidansom, zbog veoma kratkog analitičkog koraka nije mogla da se primeni za određivanje mikrokoličina elemenata, nezavisno od ispitivanog protoka rastvora ( $Q = 0,125-5 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) i zapremine ćelije ( $V = 60-180 \text{ mm}^3$ ). Razlog ovome je mala količina izdvojenog depozita na radnoj elektrodi u odnosu na količinu kiseonika iz rastvora koji protiče, iako je posmatrano u odnosu na malu proteklu količinu ispitivanog rastvora efikasnost elektrolize u protočnim tehnikama veoma visoka. Primenom prekida protoka, usled redukcije, smanjuje se količina kiseonika u zadržanom rastvoru, i tako omogućuje registrovanje rastvaranja i veoma malih količina depozita.

Na sl.3.29. i u tabeli 3.20. prikazani su rezultati ispitivanja uticaja trajanja pauze nakon prekida protoka na vrednost analitičkih signala kadmijuma i olova, sadržaja  $60 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Prikazani rezultati su dobijeni primenom protočne ćelije zapremine  $V = 90 \text{ mm}^3$  (debljina teflonske folije  $l = 0,3 \text{ mm}$ ), uz primenu samo jedne radne elektrode.



Slika 3.29. Uticaj prekida protoka (pauze) na rezultate protočne PSA u tankoslojnoj ćeliji  
 $C_M = 60 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ;  $Q = 0,25 \text{ cm}^3/\text{min}$ ;  $t_{e1} = 60 \text{ s}$



Tabela 3.20.

Reproduktivnost analitičkih signala protočne PSA  
sa prekidom protoka u tankoslojnoj ćeliji  
( $C_M = 60 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

elemenat	$t_{\text{pauze}}$	$\tau_{\text{ox}}$ (s)	$K_v$
Cd	10	0,29	3,1
	20	0,88	2,7
	30	1,28	3,5
	50	1,92	4,8
	70	2,43	5,5
	100	3,19	6,7
Pb	10	0,34	3,3
	20	1,13	2,8
	30	1,56	3,4
	50	2,04	4,7
	70	2,48	6,1
	100	3,24	6,9

### 3.2.3.2. Uticaj protoka na rezultate protočne PSA sa prekidom protoka

U okviru ovog dela ispitivanja ispitivan je uticaj protoka rastvora od  $0,125 \text{ cm}^3/\text{min}$  do  $5 \text{ cm}^3/\text{min}$ , pri određivanju sadržaja kadmijuma i olova od  $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  do  $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Kao i u svim ispitivanjima primenjene su zapremine ćelije  $60 - 180 \text{ mm}^3$ , odnosno folije debljine od  $0,2 \text{ mm}$  do  $0,6 \text{ mm}$ .

U skladu sa već objašnjenom nemogućnosti određivanja mikrokoličina elemenata protočnom PSA sa kiseonikom kao oksidansom, utvrđeno je da u PSA sa prekidom protoka, protok ispitivanog rastvora ima daleko manji uticaj na osetljivost određivanja, od pauze nakon prekida protoka.

Dokaz ovoj tvrdnji je mogućnost izvođenja analize ispitivanog rastvora, uz prethodnu elektrolizu samo male zapremine rastvora koja je zadržana u protočnoj ćeliji.

Tabela 3.21.

Uticaj protoka na vrednost analitičkih signala  
protočne PSA sa prekidima protoka

elemenat	$Q$ (cm <sup>3</sup> /min)	$\tau_{ox}$ (s)	$K_v$ (%)
Cd	bez prot.	0,57	7,6
	0,125	0,96	5,2
	0,25	0,93	3,5
	0,5	0,92	3,5
	1	0,90	4,3
	2	0,91	6,1
Pb	bez prot.	0,69	8,2
	0,125	1,06	5,5
	0,25	1,01	4,5
	0,5	0,96	3,9
	1	0,93	4,6
	2	0,96	7,2

$V_{\text{ćelije}} = 60 \text{ mm}^3$ ;  $t_{el} = 60 \text{ s}$ ;  $t_{pauze} = 20 \text{ s}$ ;  $C_M = 60 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$

Tabela 3.22.

Uticaj protoka na vrednost analitičkih signala  
protočne PSA sa prekidom protoka

elemenat	$Q$ (cm <sup>3</sup> /min)	$\tau_{ox}$ (s)	$K_v$ (%)
Cd	bez prot.	0,44	7,6
	0,25	0,66	3,8
	0,5	0,57	4,2
	1	0,55	4,7
	1,5	0,49	5,1
	2	0,47	5,2
	4	0,45	6,6
Pb	bez prot.	0,32	7,2
	0,25	1,64	4,1
	0,5	0,71	4,5
	1	0,77	4,9
	1,5	0,77	5,2
	2	0,79	5,4
	4	0,70	6,8

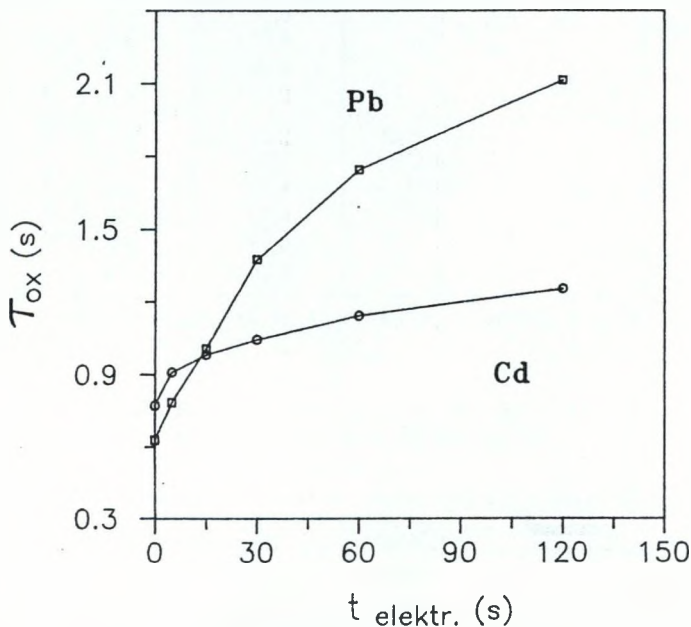
$V_{\text{ćelije}} = 180 \text{ mm}^3$ ;  $t_{el} = 60 \text{ s}$ ;  $t_{pauze} = 40 \text{ s}$ ;  $C_M = 60 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$

U tabelama 3.21. i 3.22. prikazan je uticaj protoka na rezultate protočne PSA sa prekidom protoka, ispitan u protočnim ćelijama zapremine 60 mm<sup>3</sup> i 180 mm<sup>3</sup>, uz primenu samo jedne radne elektrode.

### 3.2.3.3. Uticaj vremena elektrolize na rezultate protočne PSA sa prekidom protoka

Uticaj vremena elektrolize ispitan je u protočnoj ćeliji zapremine 90 mm<sup>3</sup>, od 5 s do 300 s, u rastvorima kadmijuma i olova sadržaja od 10 µg/dm<sup>3</sup> do 100 µg/dm<sup>3</sup>.

Najznačajniji rezultati ispitivanja prikazani su na slikama 3.30. i 3.31. i u tabelama 3.23. i 3.24.

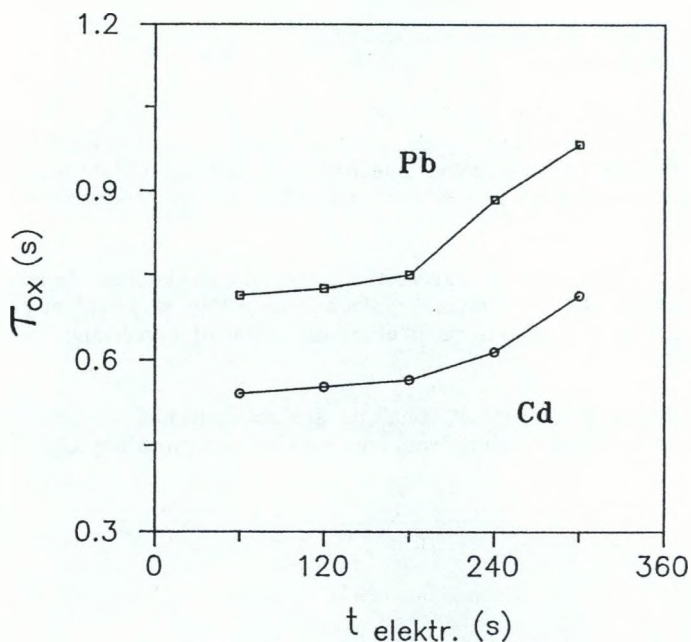


Slika 3.30. Uticaj vremena elektrolize na rezultate protočne PSA sa prekidom protoka  
 $Q = 0,125 \text{ cm}^3/\text{min}$ ;  $t_{\text{pauze}} = 20 \text{ s}$ ;  $C_M = 60 \text{ µg/dm}^3$

Tabela 3.23.

Reproduktivnost protočne PSA sa  
prekidom protoka ( $C_M = 60 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

elemenat	$t_{el}$ (s)	$\tau_{ox}$ (s)	$K_v$ (%)
Cd	0	0,77	6,8
	5	0,91	5,1
	15	0,98	5,2
	30	1,04	3,8
	60	1,14	3,5
	120	1,25	4,7
Pb	0	0,63	7,2
	5	0,79	6,2
	15	1,01	4,8
	30	1,38	4,9
	60	1,74	3,8
	120	2,11	4,2



Slika 3.31. Uticaj vremena elektrolize na rezultate  
protočne PSA sa prekidom protoka  
 $Q = 0,125 \text{ cm}^3/\text{min}$ ;  $t_{pauze} = 15 \text{ s}$ ;  $C_M = 12 \mu\text{g}/\text{dm}^3$

Tabela 3.24.

Reproduktivnost protočne PSA sa  
prekidom protoka ( $C_M = 12 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

elemenat	$t_{el}$ (s)	$\tau_{ox}$ (s)	$K_v$ (%)
Cd	60	0,54	4,7
	120	0,55	4,5
	180	0,57	4,8
	240	0,61	5,5
	300	0,71	6,2
Pb	60	0,71	5,4
	120	0,72	5,3
	180	0,75	5,1
	240	0,88	5,2
	300	0,98	6,8

### 3.2.3.4. Uticaj uključivanja druge radne elektrode (re2) nakon prekida protoka

U cilju efikasnijeg uklanjanja kiseonika iz rastvora koji se zadržava u ćeliji nakon prekida protoka, u protočnu ćeliju je ugrađena i druga radna elektroda "re2", površine  $A = 300 \text{ mm}^2$ . I pored poteškoća u formiranju homogenog sloja žive na velikoj površini elektrode od staklastog ugljenika, mnogo bolji rezultati su postignuti sa tankoslojnom živinom elektrodom. Primena radne elektrode re2 od staklastog ugljenika često nije doprinosila povećanju osetljivosti određivanja u odnosu na određivanje samo sa radnom elektrodom re1, što se objašnjava izdvajanjem vodonika na re2 tokom pauze, s obzirom na niži nadnapon izdvajanja vodonika u odnosu na živine elektrode.

Utvrđeno je da radnoj elektrodi re2 potencijal treba biti saopšten samo tokom dela pauze nakon prekida protoka, a to vreme zavisi od trajanja pauze. Naime, nakon prekida potencios-tatske kontrole radne elektrode re2, mora proteći dovoljno vremena da se depozit formiran na njoj tokom elektrolize rastvori, pre nego što se prekine potencios-tatska kontrola i osnovne radne elektrode re1. U suprotnom, dolazi čak do smanjenja osetljivosti određivanja, jer su radne elektrode re1 i re2 priključene na isti potencijostat.

Uticaj površine radne elektrode re2 nije ispitan, jer se elektroda "re2" nije mogla menjati zbog konstrukcije protočne ćelije. Međutim, sigurno je da površina "re2" mora biti u skladu sa zapreminom protočne ćelije. Ako je površina radne elektrode re2 suviše velika za odgovarajuću zapreminu ćelije, doći će do suviše velikog smanjenja sadržaja kiseonika u ćeliji i do "razvlačenja" potenciograma. Potenciogrami koji su dobijeni pri izvođenju analiza u takvim eksperimentalnim uslovima, nisu imali jasno uočljive prevojne tačke.

Primena radne elektrode re2 ima opravdanja samo u slučaju određivanja sadržaja elemenata ispod  $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  ili u slučaju primene protočnih ćelija zapremine većih od  $180 \text{ mm}^3$ .



Uticaj re2 prikazan je u tabeli 3.25., na primeru određivanja sadržaja kadmijuma i olova od 60  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ , uz primenu zapremine ćelije od 180  $\text{mm}^3$ , protoka  $Q = 0,25 \text{ cm}^3/\text{min}$  i vremena elektrolize  $t = 60 \text{ s}$ .

Tabela 3.25.

Uticaj druge radne elektrode (re2) na  
protočnu PSA sa prekidom protoka

elemenat	$t_{\text{pauze}}$ (re1)	$\tau_{\text{ox}}$ (s)	$t_{\text{pauze}}$ (s) (re1 + re2)	$\tau_{\text{ox}}$ (s)
Cd	40	0,27	40 (30)	0,39
	60	0,49	60 (50)	0,59
	80	0,64	80 (70)	0,79
Pb	40	0,29	40 (30)	0,34
	60	0,37	60 (50)	0,59
	80	0,57	80 (70)	0,76

Rezultati prikazani u prvom delu tabele 3.25. dobijeni su primenom protočne PSA sa jednom radnom elektrodom.

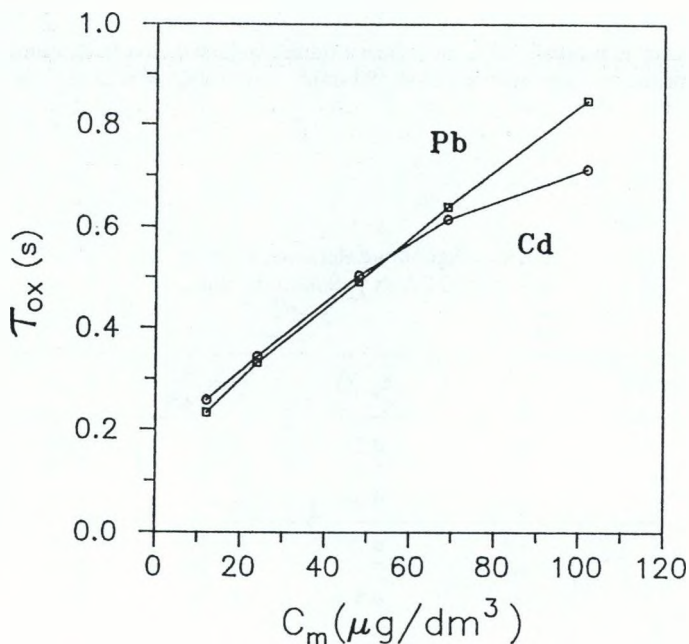
U drugom delu tabele prikazani su rezultati protočne PSA sa dve radne elektrode, dobijeni uz primenu istih vremena pauze. Vrednosti u zagradi predstavljaju vremena tokom kojih je saopštavan potencijal i radnoj elektrodi re2. Prikazane vrednosti perioda "uključenja" "re2" su optimalne u odnosu na odgovarajuće vreme pauze.

### 3.2.3.5. Linearnost analitičkog signala protočne PSA sa prekidom protoka

Definisanje linearnosti ove specifične protočne PSA, kao i određivanje granice osetljivosti, izvedeno je u protočnoj ćeliji zapremine  $V = 90 \text{ mm}^3$

Rezultati prethodnih analiza, pokazali su da ova zapremina u pogledu reproduktivnosti, osetljivosti i održivosti filma žive, omogućuje optimalna određivanja. Protočne ćelije, zapremina manjih od 90  $\text{mm}^3$  povećavaju osetljivost određivanja, ali uz veoma lošu reproduktivnost. Verovatan uzrok nereproduktivnog određivanja je neujednačeno "oblivanje" elektroda rastvorom, usled veoma malih dimenzija protočne ćelije.

Protočne ćelije većih zapremina od 90  $\text{mm}^3$ , omogućavale su reproduktivno određivanje i veliki broj analiza sa istim slojem žive na radnoj elektrodi, ali je zato sa povećanjem zapremine ćelije osetljivost određivanja opadala. Razlog je svakako u manjem stepenu smanjenja sadržaja kiseonika u rastvoru koji je zadržan u ćeliji tokom pauze.



Slika 3.32. Linearnost analitičkih signala protočne PSA sa prekidom protoka  
 $Q = 0,25 \text{ cm}^3/\text{min}$ ;  $t_{el} = 60 \text{ s}$ ;  $t_{pauze} = 40 \text{ s}$ ;  
 $C_M = 12 - 100 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$   
 $(\text{Cd})\tau_{ox} = 0,005 C_M + 0,22$ ;  $r = 0,985$   
 $(\text{Pb})\tau_{ox} = 0,007 C_M + 0,16$ ;  $r = 0,999$

Tabela 3.26.

Linearnost i reproduktivnost analitičkih signala  
 protočne PSA sa prekidom protoka  
 $(C_M = 12 - 102 \text{ } \mu\text{g/dm}^3)$

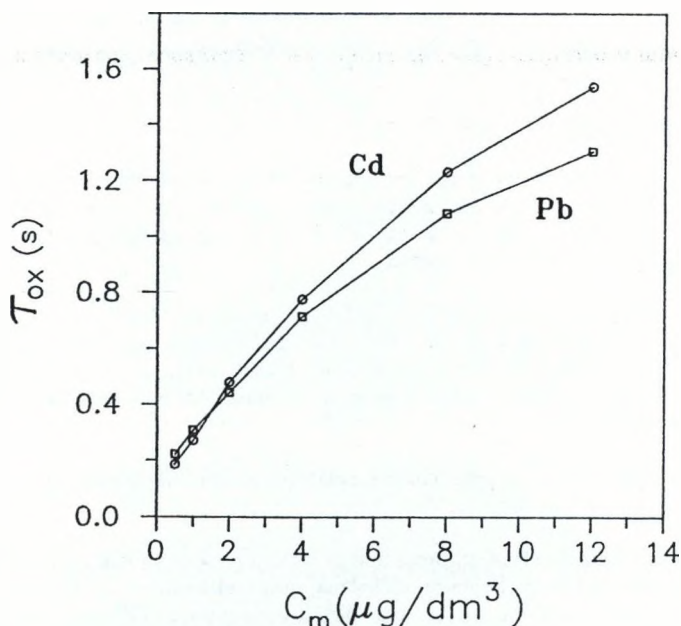
elemenat	$C_M$ ( $\mu\text{g/dm}^3$ )	$\tau_{ox}$ (s)	$K_v$ (%)
Cd	12	0,26	5,3
	24	0,34	4,1
	48	0,50	4,2
	69	0,61	4,7
	102	0,71	5,1
Pb	12	0,23	5,9
	24	0,33	5,3
	48	0,49	4,8
	69	0,64	5,1
	102	0,85	5,5

Tabela 3.27.

Linearnost i reproduktivnost analitičkih signala  
 protočne PSA sa prekidom protoka  
 ( $C_M = 0,5 - 12 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

elemenat	$C_M$ ( $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ )	$\tau_{ox}$ (s)	$K_v$ (%)
Cd	0,5	0,18	6,7
	1	0,27	5,8
	2	0,48	4,9
	4	0,77	4,6
	8	1,23	4,2
	12	1,54	4,5
Pb	0,5	0,22	7,2
	1	0,31	7,3
	2	0,44	6,5
	4	0,71	6,1
	8	1,08	5,5
	12	1,30	5,6

Linearnost protočne PSA sa prekidom protoka ispitana je u opsegu sadržaja kadmijuma i olova od  $0,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  do  $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , uz primenu jedne radne elektrode (uticaj  $re_2$  je istog karaktera). Na slici 3.32. i u tabeli 3.26. prikazani su rezultati ispitivanja linearnosti analitičkih signala kadmijuma i olova za sadržaje elemenata od  $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  do  $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , a na sl.3.33. i u tabeli 3.27. rezultati ispitivanja sadržaja elemenata od  $0,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  do  $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ .



Slika 3.33. Linearnost analitičkih signala protočne PSA sa prekidom protoka  
 $Q = 0,25 \text{ cm}^3/\text{min}$ ;  $t_{el} = 60 \text{ s}$ ;  
 $t_{pausa} = 80 \text{ s}$ ;  $C_M = 0,5-12 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$

### 3.2.3.6. Protočna PSA sa prekidom protoka uz saopštavanje konstantne inverzne struje u analitičkom koraku

Modifikacija protočne PSA sa prekidom protoka i sa saopštavanjem konstantne inverzne struje u analitičkom koraku, omogućuje značajno povećanje osetljivosti određivanja u odnosu na osnovnu modifikaciju protočne PSA sa prekidom protoka. Osetljivost određivanja ove modifikacije protočne PSA, definisana kao relativno povećanje vrednosti analitičkih signala u odnosu na osnovnu modifikaciju protočne PSA sa prekidom protoka, veća je od one koja se postiže primenom protočne PSA sa dve radne elektrode; apsolutna ove dve modifikacije protočne PSA je ista i kreće se oko  $60 \text{ ng/dm}^3$ .

Mogućnosti modifikacije protočne PSA sa konstantnom inverznom strujom nisu mogle biti u potpunosti iskorišćene, zbog nemogućnosti automatskog pronalaženja prevojnih tačaka na potenciogramima dobijenim nakon primena većih struja redukcije, kao i zbog veoma malog intervala primenljivih struja redukcije. Relativno mali interval struja redukcije koji se može primeniti, posledica je male zapremine tankoslojnih protočnih ćelija, odnosno male količine kiseonika u rastvoru koji je zadržan u ćeliji tokom pauze. Pored toga, količina kiseonika u ćeliji se zbog prekida protoka tokom pauze značajno smanjuje usled redukcije kiseonika na

radnoj elektrodi re1, tako da preostala količina kiseonika ne može duže vreme da se suprostavi većim vrednostima struje redukcije. Zbog toga, u okviru ovih ispitivanja isključivo je primenjena protočna ćelija najveće zapremine ( $V = 180 \text{ mm}^3$ ). Značaj protočne PSA sa prekidom protoka i sa saopštavanjem konstantne inverzne struje u analitičkom koraku je pre svega u mogućnosti smanjenja vremena pauze, što je naročito značajno kada se primenjuju tankoslojne protočne ćelije većih zapremina.

Uticaj saopštavanja konstantne inverzne struje u analitičkom koraku protočne PSA sa prekidom protoka prikazan je u tabeli 3.28., pri različitim vremenima pauze. Analiziran je rastvor kadmijuma i olova sadržaja  $12 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  uz protok  $Q = 0,25 \text{ cm}^3/\text{min}$ , vreme elektrolize od 60 s i primenu protočne ćelije zapremine  $V = 180 \text{ mm}^3$ . U tabeli 3.29. prikazani su rezultati analize istog uzorka dobijeni primenom osnovne protočne PSA sa prekidom protoka, pri istim uslovima, ali uz vreme pauze od 100 s, jer kraće pauze nisu omogućavale dovoljno osetljivo i reproduktivno određivanje.

Tabela 3.28.

Uticaj konstantne inverzne struje na rezultate protočne PSA sa prekidom protoka

elemenat	$t_{\text{pauze}} \text{ (s)}$									
	10		20		40		50		100	
	$i_R$ ( $\mu\text{A}$ )	$\tau_{\text{ox}}$ (s)	$i_R$ ( $\mu\text{A}$ )	$\tau_{\text{ox}}$ (s)	$i_R$ ( $\mu\text{A}$ )	$\tau_{\text{ox}}$ (s)	$i_R$ ( $\mu\text{A}$ )	$\tau_{\text{ox}}$ (s)	$i_R$ ( $\mu\text{A}$ )	$\tau_{\text{ox}}$ (s)
Cd	1,9	0,29	0,8	0,20	0,8	0,64	0,8	0,98	0,4	1,97
	2,3	0,49	1,5	0,52	1,2	1,33	1,2	/		
	2,7	1,06	1,9	0,86						
Pb	1,9	0,42	0,8	0,25	0,8	0,59	0,8	1,23	0,4	2,48
	2,3	0,86	1,5	0,6	1,2	1,94	1,2	3,69		
	2,7	/	1,9	/				$\Sigma$		

Tabela 3.29.

Rezultati i reproduktivnost analitičkih signala osnovne modifikacije protočne PSA sa prekidom protoka ( $t_{\text{pauze}} = 100 \text{ s}$ )

elemenat	$\tau_{\text{ox}} \text{ (s)}$	$K_v \text{ (%)}$
Cd	0,67	3,8
Pb	0,65	4,1



### 3.2.3.7. Diskusija rezultata ispitivanja PSA u protočnoj tankoslojnoj ćeliji

Na osnovu rezultata ispitivanja prikazanih na sl.3.29. i u tabeli 3.20. uočava se značajan uticaj pauze na povećanje osetljivosti protočne PSA u tankoslojnoj ćeliji. Duže pauze nakon prekida protoka, iako povećavaju osetljivost određivanja, zbog otežanih uslova oksidacije, smanjuju reproduktivnost određivanja.

Potrebno vreme pauze zavisi od zapremine protočne ćelije i koncentracije analita. Što je zapremina ćelije manja (tanja folija između zidova protočne ćelije) uzorak se može analizirati uz kraću pauzu, ali i manje reproduktivno. Lošija reproduktivnost protočna PSA u ćeliji sa manjim rastojanjem između zidova, može se objasniti mehaničkim oštećenjem filma žive uslede većih pritisaka. Iz navedenog razloga, u slučaju primene folija veoma malih debljina ( $l \leq 0,2$  mm), broj analiza koje se mogu izvesti sa jednom radnom elektrodom ograničen je svega na 2 do 3.

Zahvaljujući visokom iskorišćenju tokom elektrolize u protočnoj PSA, kao i efektu prekida protoka omogućeno je izvođenje ne samo brzih analiza, već i analiza iz veoma malih zapremina rastvora. Na primer, sadržaj kadmijuma i olova od  $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  određen je uz vreme elektrolize od 20 s i uz proticanje svega 125  $\mu\text{l}$  ispitivanog rastvora.

Vreme pauze nakon prekida protoka nema značajnog uticaj na potencijal rastvaranja elemenata. Ipak, suviše duga vremena pauze usled otežanih uslova oksidacije i "razvlačenja" potenciograma uzrokuju pomak potencijal rastvaranja ka pozitivnijim vrednostima.

Rezultati prikazani u tabelama 3.21. i 3.22. potvrđuju da protok nema značajnog uticaja na vrednost analitičkih signala protočne PSA sa prekidom protoka i da su postignuti eksperimentalni uslovi protočne PSA koji omogućuje efikasnu analizu i veoma malih zapremina rastvora. Pored toga, primena malih protoka ispitivanih rastvora doprinosi boljoj reproduktivnosti i selektivnosti određivanja. Najbolja reproduktivnost određivanja, nezavisno od zapremine protočne ćelije, ostvareno je pri protocima od  $0,25 \text{ cm}^3/\text{min}$  do  $0,5 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Primena protoka većih od  $2 \text{ cm}^3/\text{min}$  dovodila je do smanjenja osetljivosti određivanja, a najčešće i do gubitka analitičkog signala kadmijuma, što je naročito bilo izraženo u slučajevima primene protočnih ćelija manjih zapremina. Smanjenje osetljivosti i reproduktivnosti određivanja, pri većim vrednostima protoka, verovatno je uzrokovana nepotpunim i nereproduktivnim obližnjem elektroda, s obzirom na male dimenzije protočne ćelije. Pored toga, moguće je da su veće brzine proticanja rastvora izazivale oštećenje filma žive, što je imalo za posledicu izdvajanje vodonika na nepokrivenim površinama staklastog ugljenika. Izdvajanje vodonika ometa oba koraka striping analize. U koraku elektrolize ova smetnja podjednako utiče na sve ispitivane elemente, ali tokom analitičkog koraka samo na manje plemenite metale, odnosno na one čiji je potencijal rastvaranja negativniji od nadnapona izdvajanja vodonika na staklastom ugljeniku.

Izvođenjem analiza u kojima je obezbeđen protok iste količine rastvora, ali uz različito vreme elektrolize, dakle i uz različit protok, potvrđeno je da brzina proticanja rastvora nema uticaja na protočnu PSA sa prekidom protoka, jer je vrednost analitičkih signala linearno opadala sa smanjenjem vremena elektrolize odnosno porastom protoka.

Protok rastvora u protočnoj PSA sa prekidom protoka nema uticaja na potencijal rastvaranja ispitivanih elemenata.

Uticaj vremena elektrolize na rezultate protočne PSA sa prekidom protoka zavisi od trajanja pauze nakon prekida protoka i zapremine protočne ćelije. Što je pauza duža i zapremina protočne ćelije manja smanjenje sadržaja kiseonika u ćeliji je veće, a uticaj vremena elektrolize manji. Pri analizi rastvora sa manjim sadržajem elemenata (sl. 3.31.) vreme elektrolize praktično nema uticaja, odnosno njegov uticaj se uočava tek pri vremenima dužim od 240 s.

Vreme elektrolize više utiče na vrednost analitičkog signala olova, nego kadmijuma, što se naročito uočava pri analizi većih sadržaja elemenata (sl. 3.30.). Veći uticaj trajanja elektrolize na analitički signal olova, verovatno je posledica efikasnijeg izdvajanja olova na radnoj elektrodi, u datim hidrodinamičkim uslovima.

Reproduktivnost određivanja pri vremenima elektrolize manjim od 60 s i većim od 240 s opada (tab. 3.23. i 3.24.). Optimalna vremena elektrolize, za sadržaje ispitivanih elemenata do  $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , kreću se oko 120 s. Pri određivanju sadržaja elemenata ispod  $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , moraju se primeniti duža vremena elektrolize, odnosno mora se optimizovati odnos vremena elektrolize i pauze nakon prekida protoka.

Vreme elektrolize nema uticaja na potencijale rastvaranja ispitivanih elemenata.

Povećanje osetljivosti protočne PSA sa prekidom protoka i primenom dve radne elektrode, ne zavisi samo od vremena tokom kojeg je uključena radna elektroda re2, već i od vremena elektrolize. Naime, ukoliko vreme elektrolize nije dovoljno dugo, odnosno ako na radnoj elektrodi re1 do momenta uključivanja elektrode re2 nije deponovana dovoljna količina depozita, potenciogram će biti veoma "razvučen" i često bez registrovanih prevojnih tačaka. Suviše veliko smanjenje sadržaja kiseonika u rastvoru koji je tokom pauze zadržan u ćeliji, uzrokovano uključanjem i radne elektrode re2, značajno smanjuje selektivnost određivanja protočne PSA i najčešće onemogućuje registrovanje oksidacije elektronegativnijih elemenata.

Dakle, u slučaju primene dve radne elektrode, pored optimizacije trajanja potenciostatske kontrole radne elektrode re2 tokom pauze, veoma je bitna i optimizacija tog vremena u odnosu na vreme elektrolize, odnosno sadržaje ispitivanih elemenata.

Povećanje vrednosti vremena oksidacije u slučaju primene obe radne elektrode, u odnosu na primenu samo radne elektrode re1 (tab. 3.25.), tim je veće što je duže vreme elektrolize. Pri datim eksperimentalnim uslovima rada, uz vreme elektrolize od 60 s i vreme pauze od 80 (70) s, ostvareno je povećanje analitičkih signala olova od oko 35% (tab. 3.25.), dok je pri vremenu elektrolize od 180 s i istom vremenu pauze, ono iznosilo oko 90%.

Maksimalan efekat primene radne elektrode re2 ipak nije postignut, zbog već spomenute nemogućnosti automatskog odbijanja "bazne linije" i samim tim nemogućnosti registrovanja prevojnih tačaka potenciograma pri određivanju sadržaja elemenata manjih od  $60 \text{ ng}/\text{dm}^3$ .

Primena radne elektrode re2 uzrokuje pomeranje potencijala rastvaranja ka pozitivnijim vrednostima, a veličina pomaka zavisi od vremena tokom kojeg se radnoj elektrodi re2 saopštava potencijal. Što je ono duže, veći je i pomak potencijala rastvaranja.

Koeficijenti korelacije (r) prikazani na sl. 3.32. i 3.33. potvrđuju dobru korelativnost pretpostavljene linearne zavisnosti i eksperimentalnih rezultata dobijenih u opsegu sadržaja ispitivanih

elemenata od 0,5 do 100  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ . U oblastima većih koncentracija, u ispitivanom intervalu koncentracija, može se uočiti zakrivljenje funkcija. Uzrok ovome je nemogućnost podešavanja optimalnih uslova određivanja za širi opseg koncentracija, zbog velikog uticaja vremena pauze na osetljivost određivanja ove specifične modifikacije protočne PSA.

Ipak, opseg koncentracija u kojem je linearnost analitičkih signala veoma dobra, dovoljno je širok da bi se sadržaj elemenata mogao odrediti metodom dodatka standarda.

Funkcije prikazane na sl. 3.33. imaju značajno veće koeficijente pravca od odgovarajućih funkcija prikazanih na sl. 2.32. S obzirom da koeficijenti pravca prikazanih funkcija odgovaraju diferencijalnoj osetljivosti određivanja, na ovaj način je potvrđen značaj prekida protoka i faze umirenja rastvora, jer su ispitivanja prikazana na sl. 3.33. izvedena uz dvostruko duže vreme pauze.

Reproduktivnost tehnike opada sa smanjenjem sadržaja ispitivanih elemenata, i sa povećanjem vremena pauze.

Potencijal rastvaranja ispitivanih elemenata ne zavisi od njihove koncentracije. Do pomaka potencijala rastvaranja ka pozitivnijim vrednostima dolazi samo u slučajevima primene dužih vremena pauze, koja su neophodna pri određivanju sadržaja elemenata ispod 1  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ .

Upoređivanjem rezultata prikazanih u tab. 3.28. i 3.29., uočavaju se znatno veće vrednosti analitičkih signala dobijenih primenom protočne PSA sa inverznom konstantnom strujom. Prosečno povećavanje relativne osetljivosti pri određivanju kadmijuma iznosi oko 200% a pri određivanju olova čak 280%. Međutim, mogućnost oksidacije depozita olova i registrovanje njegovog analitičkog signala mnogo više zavisi od "kritičnih" vrednosti struja redukcije, nego što je to slučaj sa pojavom analitičkog signala kadmijuma. Naime, kako je kadmijum elektronegativniji od olova, pomeranjem završnog potencijala analize, moguće je prekinuti saopštavanje inverzne struje i praćenje analitičkog koraka, odmah nakon registrovanja njegovog analitičkog signala. Na ovaj način, povećava se osetljivost određivanja kadmijuma i pored nemogućnosti određivanja olova, a sprečava promena potencijala radne elektrode ka negativnijim vrednostima.

Reproduktivnost protočne PSA sa prekidom protoka i primenom konstantne inverzne struje u analitičkom koraku, ne razlikuju se značajno od reproduktivnosti osnovne modifikacije protočne PSA sa prekidom protoka. Vrednost konstantne inverzne struje koja se saopštava tokom analitičkog koraka protočne PSA, nema uticaja na potencijale rastvaranja ispitivanih elemenata.

Prekidom protoka i odgovarajućom pauzom pre analitičkog koraka, omogućena je primena PSA sa kiseonikom kao oksidansom u protočnoj tankoslojnoj ćeliji. Definisana tehnika uz visoku osetljivost i reproduktivnost, omogućuje određivanje tragova metala u veoma maloj zapremini rastvora od nekoliko desetina  $\text{mm}^3$ . Zahvaljujući značajnom smanjenju sadržaja kiseonika u rastvoru koji je zadržavan u ćeliji tokom pauze, bilo je čak moguće izvoditi analize rastvora čija je zapremina bila jednaka zapremini protočne ćelije.

Osetljivost ove nove tehnike još više je povećana upotrebom dve radne elektrode, kao i saopštavanjem konstantne inverzne struje tokom analitičkog koraka.

### 3.2.3.8. Granica osetljivosti PSA u protočnoj tankoslojnoj ćeliji. Analiza realnih uzoraka.

Nakon izvedene optimizacije protočne PSA sa prekidom protoka, određena je granica osetljivosti određivanja kadmijuma od  $60 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , uz reproduktivnost od 17%, izraženom kao koeficijent varijacije. Navedeni sadržaj kadmijuma je određen uz primenu protočne ćelije zapremine  $V = 90 \text{ mm}^3$ , vreme elektrolize od 660 s, vreme pauze 60 s ( $\text{re}2$ )/80 s i protok od  $0,25 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Diferencijalna osetljivost ( $d\tau_{\text{ox}}/dC_M$ ) PSA u tankoslojnoj ćeliji sa prekidom protoka, uz primenu ćelije zapremine  $V = 90 \text{ mm}^3$  i vreme pauze  $t = 80 \text{ s}$ , pri određivanju kadmijuma iznosi oko  $0,17 \text{ s}/(\mu\text{g}/\text{dm}^3)$ , a pri određivanju olova oko  $0,14 \text{ s}/(\mu\text{g}/\text{dm}^3)$ .

### ANALIZA REALNOG UZORKA

Nova modifikacija protočne PSA sa prekidom protoka, potvrđena je analizom realnog uzorka česmenske vode na osnovu upoređivanja dobijenih rezultata sa rezultatima istog uzorka dobijenih primenom standardne PSA sa mehaničkom mešalicom i kiseonikom kao oksidansom.

Uzorak česmenske vode je pripremljen za analizu na već opisan način. Protočna PSA sa prekidom protoka i uz primenu jedne radne elektrode, izvođena je u ćeliji zapremine  $90 \text{ mm}^3$ , uz protok  $Q = 0,25 \text{ cm}^3/\text{min}$ , vreme elektrolize od  $t = 120 \text{ s}$  i vreme pauze od  $t = 80 \text{ s}$ . Standardna modifikacija PSA, sa kiseonikom kao oksidansom izvođena je uz vreme elektrolize od 720 s, zbog nemogućnosti reproduktivnog određivanja kadmijuma pri nižim vremenima elektrolize. Prosečni rezultati određivanja kadmijuma i olova u česmenkoj vodi, njihova reproduktivnost i vrednosti relativnih odstupanja ( $\delta\bar{x}$ ) rezultata dobijenih primenom navedene dve modifikacije PSA prikazani su u tabeli 3.30.

Tabela 3.30.

Sadržaji kadmijuma i olova u česmenkoj vodi  
određeni primenom standardne PSA  
i protočne PSA sa prekidom protoka

elemenat	$C_M (\mu\text{g}/\text{dm}^3)$		$K_v (\%)$		$\delta\bar{x} (\%)$
	PSA	PSA-Q*	PSA	PSA-Q*	
Cd	2,5	2,8	5,2	5,5	11,3
Pb	21,4	20,5	4,9	5,9	4,29

PSA-Q\* – protočna PSA u tankoslojnoj ćeliji uz prekid protoka

Primenom specifične modifikacije protočne PSA, bilo je dovoljno vreme elektrolize od 120 s i vreme pauze od 80 s za reproduktivno određivanje kadmijuma u česmenkoj vodi, za razliku od standardne PSA sa kiseonikom kao oksidansom, koja za određivanje kadmijuma u istom uzorku zahteva vreme elektrolize od 720 s. Pored toga, za izvođenje analize uzorka česmenske vode standardnom PSA bilo je potrebno  $20 \text{ cm}^3$  uzorka, dok je za modifikaciju protočne PSA sa prekidom protoka bilo dovoljno  $0,5 \text{ cm}^3$ .

Na osnovu reproduktivnosti i relativnih odstupanja rezultata uporednih analiza može se zaključiti da se protočna PSA sa prekidom protoka, može primenjivati za analize realnih uzoraka, jer između reproduktivnosti i relativnih odstupanja klasične PSA sa kiseonikom kao oksidansom i protočne PSA sa prekidom protoka, ne postaje značajne razlike.

Veće vrednosti relativnog odstupanja dve upoređene modifikacije PSA dobijene pri određivanju kadmijuma, posledica su relativno kratkih vremena oksidacije ovog elementa.



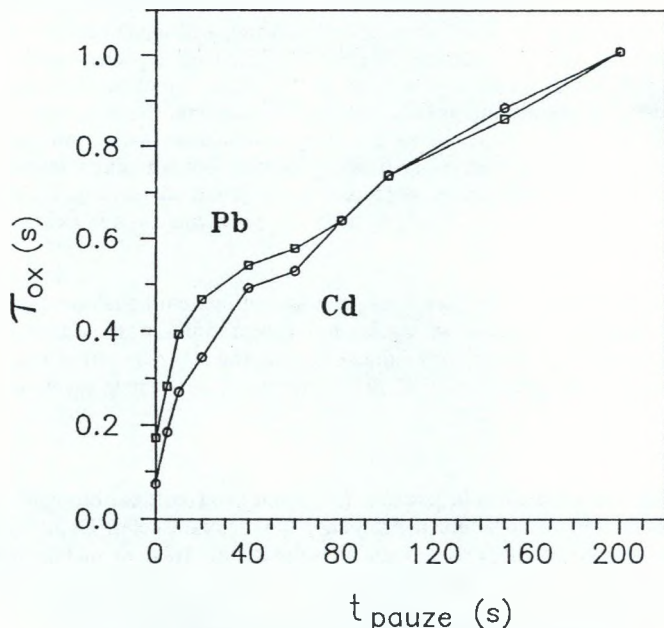
### 3.2.4. PSA U PROTOČNOJ TUBULARNOJ ČELIJI

Ispitivanja vezana za povećanje osetljivosti protočne PSA sa kiseonikom kao oksidansom u tubularnom sistemu (sl. 3.3.), bila su zasnovana na prekidu protoka rastvora pre analitičkog koraka i na primeni konstantne inverzne struje tokom analitičkog koraka (uz prekid protoka). Nakon izvedene optimizacije navedenih modifikacija protočne PSA u tubularnoj elektrohemijskoj ćeliji i analize realnih uzoraka, predloženo je idejno rešenje protočnog sistema za automatsku PSA, koje bi omogućilo kontinualni "monitoring" sadržaja teških metala u svim vrstama voda. Sve analize su rađene pri temperaturi rastvora od 26° C, u pet ponavljanja.

Za razliku od PSA u tankoslojnoj protočnoj ćeliji, čija se osetljivost zasniva na visokoj efikasnosti elektrolize veoma male količine rastvora, PSA u tubularnoj protočnoj ćeliji visoku osetljivost ostvaruje zahvaljujući mogućnosti proticanja velike količine ispitivanog rastvora tokom elektrolize. Upravo zbog toga, protočna tubularna elektrohemijska ćelija veoma je pogodna za automatske sisteme kontinualnog monitoringa voda. Tankoslojna protočna ćelija nije pogodna za kontinualne analize, jer ne omogućuje njihovu potpunu automatizaciju. Naime, ona se relativno često mora rasklapati zbog održavanja i obnavljanja tankoslojne radne elektrode, koja je mehanički i elektrohemijski (formiranje kalomela) veoma osetljiva. Tubularni protočni sistem je veoma jednostavan za održavanje, a tankoslojna radna elektroda u njemu je stabilna gotovo kao i ona u klasičnoj elektrohemijskoj ćeliji.

#### 3.2.4.1. Uticaj prekida protoka

Uticaj prekida protoka u PSA sa tubularnom ćelijom nije toliko velik kao u PSA sa tankoslojnom protočnom ćelijom, zbog znatno veće zapremine rastvora koja se zadržava u ćeliji nakon prekida protoka.



Slika 3.34. Uticaj prekida protoka (pauze) na analitički signal protočne PSA u tubularnoj ćeliji  
 $C_M = 50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ;  $Q = 13,2 \text{ cm}^3/\text{min}$ ;  $t_{el} = 60 \text{ s}$

Uticaj vremena pauze nakon prekida protoka ispitan je u intervalu vremena od 0 s do 200 s, uz protok  $13,2 \text{ cm}^3/\text{min}$  i vreme elektrolize od 60 s. Na sl. 3.34. prikazan je uticaj vremena pauze nakon prekida protoka pri određivanju kadmijuma i olova sadržaja  $50 \text{ }\mu\text{g}/\text{dm}^3$ .

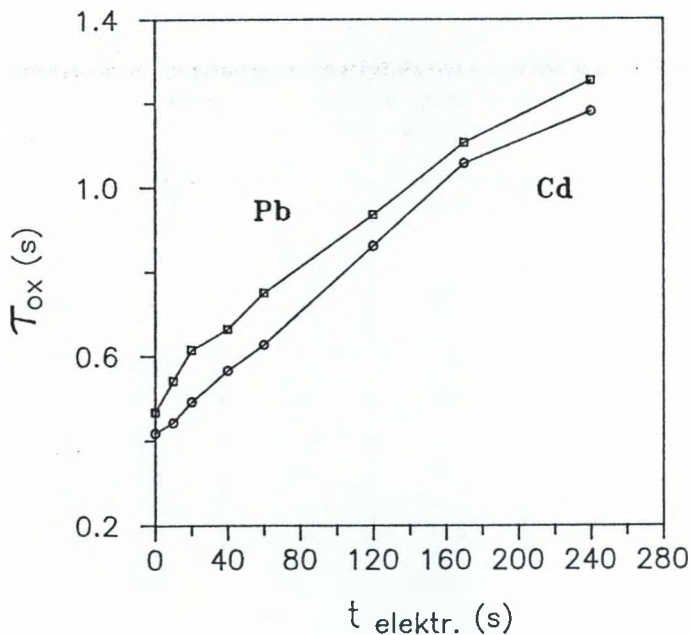
Tabela 3.31.

Reproduktivnost analitičkih signala protočne PSA sa prekidom protoka u tubularnoj ćeliji ( $C_M = 50 \text{ }\mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

elemenat	$t_{\text{pauze}} \text{ (s)}$	$\tau_{\text{ox}} \text{ (s)}$	$K_v \text{ (\%)}$
Cd	0	0,07	12,2
	5	0,18	8,8
	10	0,27	5,4
	20	0,34	4,8
	40	0,49	4,6
	60	0,53	4,2
	80	0,64	4,7
	100	0,74	5,9
	150	0,88	5,7
	200	1,01	5,9
Pb	0	0,17	8,9
	5	0,28	6,2
	10	0,39	5,1
	20	0,47	4,7
	40	0,54	5,2
	60	0,58	5,3
	80	0,64	5,3
	100	0,74	5,8
	150	0,86	6,8
	200	1,01	6,9

#### 3.2.4.2. Uticaj vremena elektrolize na rezultate protočne PSA sa prekidom protoka

Uticaj vremena elektrolize ispitan je u opsegu od 0 s do 600 s, pri različitim vremenima pauze nakon prekida protoka i pri protoku rastvora od  $13,2 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Na sl. 3.35. prikazan je uticaj vremena elektrolize u opsegu od 0 s do 240 s. Sadržaj ispitivanih elemenata iznosio je  $50 \text{ }\mu\text{g}/\text{dm}^3$ , a vreme pauze 80 s. Na sl. 3.36. prikazan je uticaj vremena elektrolize od 60 s do 600 s, uz vreme pauze od 60 s. Sadržaj ispitivanih elemenata je iznosio  $50 \text{ }\mu\text{g}/\text{dm}^3$ .



Slika 3.35. Uticaj vremena elektrolize na rezultate PSA u protočnoj tubularnoj ćeliji  
 $C_M = 50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ;  $t_{\text{pauze}} = 80 \text{ s}$ ;  $Q = 13,2 \text{ cm}^3/\text{min}$

Tabela 3.32.

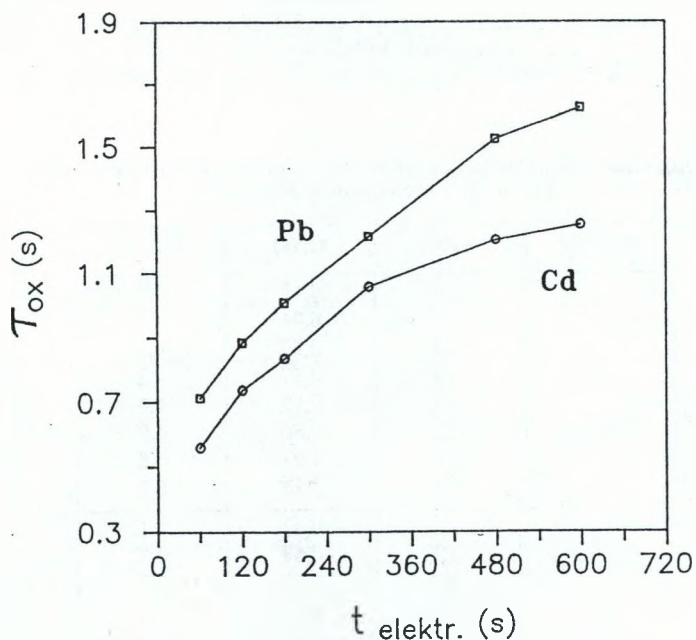
Reproduktivnost analitičkih signala PSA u protočnoj tubularnoj ćeliji pri različitim vremenima elektrolize

elemenat	$t_{\text{el}} (\text{s})$	$\tau_{\text{ox}} (\text{s})$	$K_v (\%)$
Cd	0	0,42	3,9
	10	0,44	4,2
	20	0,49	4,5
	40	0,57	4,2
	60	0,63	4,6
	120	0,86	4,9
	170	1,01	5,8
	240	1,18	6,3
Pb	0	0,47	4,1
	10	0,54	4,2
	20	0,61	4,7
	40	0,66	4,6
	60	0,75	4,6
	120	0,93	5,5
	170	1,11	6,1
	240	1,25	5,9

Tabela 3.33.

Reproduktivnost analitičkih signala PSA u  
protočnoj tubularnoj ćeliji pri različitim  
vremenima elektrolize

elemenat	$t_{el}$ (s)	$\tau_{ox}$ (s)	$K_v$ (%)
Cd	60	0,56	4,9
	120	0,74	5,1
	180	0,84	5,7
	300	1,06	6,1
	480	1,20	7,0
	600	1,25	7,3
Pb	60	0,71	5,0
	120	0,88	5,5
	180	1,01	5,8
	300	1,22	6,3
	480	1,52	7,2
	600	1,62	7,8



Slika 3.36. Uticaj vremena elektrolize na rezultate PSA  
u protočnoj tubularnoj ćeliji

$C_M = 50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ;  $t_{pauze} = 60 \text{ s}$ ;  $Q = 13,2 \text{ cm}^3/\text{min}$

Tabela 3.34.

Uticaj protoka na PSA u protočnoj tubularnoj ćeliji  
( $C_M = 50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

elemenat	$Q (\text{cm}^3/\text{min})$	$\tau_{ox} (\text{s})$	$K_v (\%)$
Cd	11	0,64	4,5
	13,2	0,59	4,1
	34,7	0,61	5,0
	25,8	0,61	5,1
	44	0,59	7,2
	57,5	0,59	7,6
Pb	11	0,84	4,9
	13,2	0,84	4,6
	34,7	0,88	5,6
	25,8	0,86	5,5
	44	0,88	8,0
	57,5	0,91	8,1

### 3.2.4.3. Uticaj protoka na rezultate protočne PSA sa prekidom protoka

Uticaj protoka ispitivanog rastvora na PSA u protočnoj tubularnoj ćeliji ispitan je u opsegu od  $11 \text{ cm}^3/\text{min}$  do  $58 \text{ cm}^3/\text{min}$ . U tabeli 3.34. prikazani su rezultati ispitivanja dobijeni pri analizi sadržaja kadmijuma i olova od  $50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , uz vreme elektrolize i vreme pauze od 60 s.

### 3.2.4.4. Linearnost analitičkog signala protočne PSA sa prekidom protoka

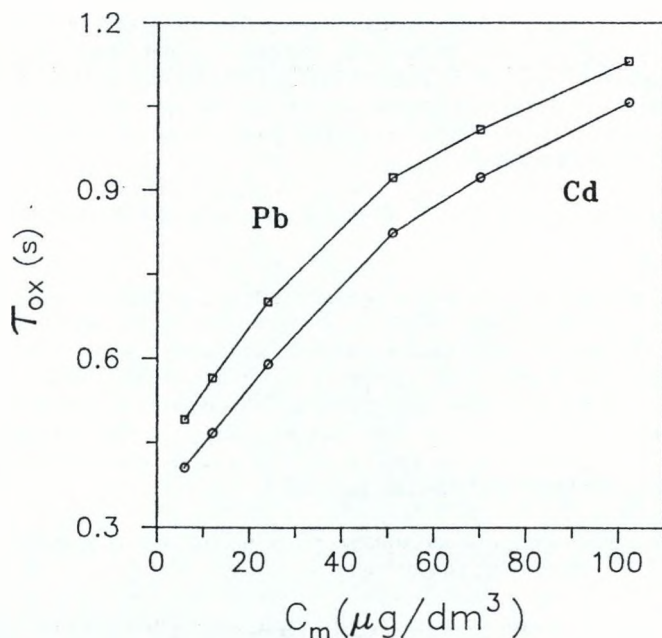
Linearnost analitičkih signala PSA u protočnoj tubularnoj ćeliji sa prekidom protoka i sa kiseonikom kao oksidansom, ispitana je u opsegu sadržaja kadmijuma i olova od  $5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  do  $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Na sl. 3.37. prikazani su rezultati ispitivanja linearnosti pri protoku rastvora od  $13,2 \text{ cm}^3/\text{min}$ , vremenu elektrolize od 120 s i vremenu pauze nakon prekida protoka od 60 s.

Tabela 3.35.

Reproduktivnost analitičkih signala PSA u protočnoj tubularnoj  
ćeliji sa prekidom protoka ( $C_M = 5 - 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

elemenat	$C_M (\mu\text{g}/\text{dm}^3)$	$\tau_{ox} (\text{s})$	$K_v (\%)$
Cd	6	0,41	8,1
	12	0,47	5,5
	24	0,59	4,2
	51	0,82	4,4
	70	0,92	4,7
	102	1,06	4,9
Pb	6	0,49	7,7
	12	0,57	5,9
	24	0,70	4,5
	51	0,92	4,6
	70	1,01	5,1
	102	1,13	5,5



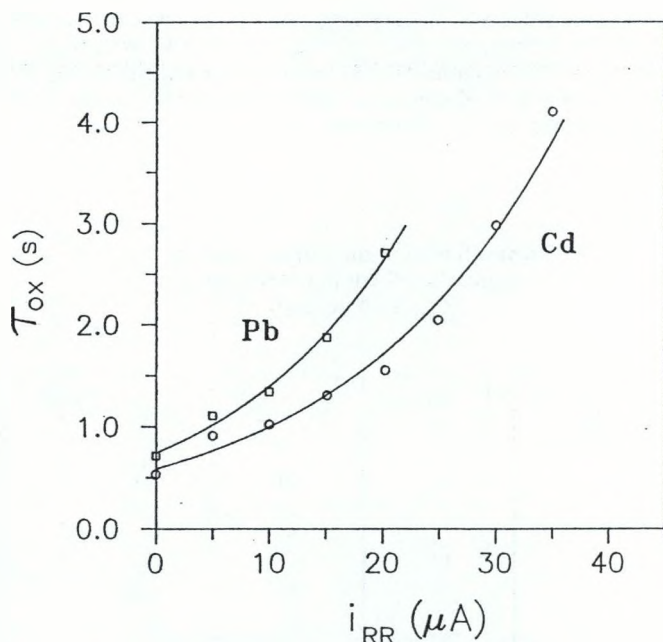


Slika 3.37. Linearnost analitičkog signala PSA u protočnoj tubularnoj ćeliji sa prekidom protoka  
 $Q = 13,2 \text{ cm}^3/\text{min}$ ;  $t_{e1} = 120 \text{ s}$ ;  $t_{\text{pauze}} = 60 \text{ s}$

#### 3.2.4.5. PSA u protočnoj tubularnoj ćeliji, uz prekid protoka i saopštavanje konstantne inverzne struje u analitičkom koraku

Saopštavanjem konstantne inverzne struje u analitičkom koraku PSA u protočnoj tubularnoj ćeliji sa prekidom protoka, značajno se može povećati osetljivost njenog određivanja. Mogućnosti modifikacije PSA sa saopštavanjem inverzne konstantne struje tokom faze rastvaranja, nisu mogle biti u potpunosti iskorišćene zbog "razvlačenja" potenciograma i nemogućnosti automatskog pronalaženja njegovih prevojnih tačaka, pri određivanju sadržaja ispitivanih elemenata ispod  $80 \text{ ng}/\text{dm}^3$ . Automatsko oduzimanje potenciograma pomoćnog elektrolita od potenciograma uzorka, sasvim sigurno bi doprinelo povećanju osetljivosti ove modifikacije PSA.

Opseg struja re-redukcije koji se može primeniti u PSA sa tubularnom protočnom ćelijom je znatno širi nego u PSA sa tankoslojnom protočnom ćelijom. Razlog ovome je mnogo veća zapremina tubularne protočne ćelije. Međutim, primenjene vrednosti struja re-redukcije su morale biti znatno veće zbog relativno velike površine tubularne radne elektrode ( $A = 1,57 \text{ cm}^2$ ). Na sl. 3.38. prikazan je uticaj struje re-redukcije u PSA sa protočnom tubularnom ćelijom, pri određivanju kadmijuma i olova sadržaja  $50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , uz protok  $Q = 13,2 \text{ cm}^3/\text{min}$ , vreme elektrolize  $t = 120 \text{ s}$  i vreme pauze nakon prekida protoka od  $60 \text{ s}$ .



Slika 3.38. Uticaj struje re-redukcije u PSA sa prekidom protoka u tubularnoj ćeliji

$C_M = 50 \mu g/dm^3$ ;  $Q = 13,2 cm^3/min$ ;  $t_{cl} = 120 s$ ;  $t_{pausa} = 60 s$   
 $(Cd)\tau_{ox} = 0,58 \cdot e^{0,05 \cdot i}$  ( $r = 0,989$ ;  $n=8$ )  $(Pb)\tau_{ox} = 0,74 \cdot e^{0,06 \cdot i}$  ( $r = 0,994$ ;  $n=5$ )

Saopštavanjem inverzne, konstantne struje re-redukcije tokom analitičkog koraka protočne PSA u tubularnoj ćeliji, bilo je moguće izvoditi analize i bez protoka ispitivanog rastvora, odnosno analizirati samo onu količinu rastvora koja je zadržana u tubularnoj ćeliji.

Tabela 3.36.

Reproduktivnost analitičkih signala protočne PSA u tubularnoj ćeliji sa prekidom protoka, uz konstantnu inverznu struju tokom analitičkog koraka ( $C_M = 50 \mu g/dm^3$ )

elemenat	$i_{RR}$ ( $\mu A$ )	$\tau_{ox}$ (s)	$K_v$ (%)
Cd	0	0,53	3,5
	5	0,91	3,8
	10	1,02	3,6
	15,1	1,30	4,2
	20,2	1,55	4,9
	24,9	2,04	5,4
	30	2,97	5,6
	35	4,1	6,9
	40,1	/	/
Pb	0	0,71	3,1
	5	1,11	3,4
	10	1,34	3,2
	15,1	1,87	4,8
	20,2	2,70	6,6
	24,9	/	/

U tabeli 3.37. su prikazane vrednosti analitičkih signala kadmijuma i olova, koje su dobijene primenom protočne PSA u tubularnoj ćeliji bez prekida protoka (A), sa prekidom protoka (B), sa prekidom protoka i uz struju re-redukcije (C), uz struju re-redukcije ali bez protoka tokom elektrolize (D). Sadržaj ispitivanih elemenata je iznosio  $50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , vreme elektrolize 120 s, vreme pauze  $t = 5 \text{ s}$  i protoka  $Q = 13,2 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

Tabela 3.37.

Vrednosti analitičkih signala različitih  
modifikacija PSA u tubularnoj ćeliji  
( $C_M = 50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

element	$\tau_{\text{ox}}$ (s)		$I_{\text{RR}}$ ( $\mu\text{A}$ )	$\tau_{\text{ox}}$ (s)	
	A	B		C	D
Cd	14	22	5	0,32	0,74
			10	0,32	0,96
			15,1	0,32	1,25
			20,2	0,37	1,60
			24,9	0,45	2,09
			30	0,52	/
			35	0,54	/
			44,8	0,71	/
Pb	20	28	5	0,37	0,79
			10	0,39	1,06
			15,1	0,44	/
			20,2	0,49	/
			24,9	0,59	/
			30	0,74	/
			35	0,76	/
			44,8	/	/

#### 3.2.4.6. Diskusija rezultata ispitivanja PSA u protočnoj tubularnoj ćeliji

Upoređivanjem rezultata PSA u protočnoj tubularnoj ćeliji sa i bez prekida protoka (sl.3.34. i tab.3.31.) uočava se značajan uticaj vremena pauze, naročito do vremena od 40 s. Primenom dužih vremena pauze, porast vrednosti analitičkih signala kadmijuma i olova (diferencijalna osetljivost), opada.

Primenom pauze u trajanju od 200 s (tab.3.32.), u odnosu na modifikaciju protočne PSA bez prekida protoka, ostvareno je povećanje relativne osetljivosti za kadmijum od oko 13,5 puta, a za olovo oko 6 puta.

Utvrđeno je da je uticaj pauze tim veći što je veći sadržaj ispitivanih elemenata ili duža vremena elektrolize, što je u skladu sa zaključcima u delu istraživanja vezanom za PSA u tankoslojnoj protočnoj ćeliji.

Reproduktivnost određivanja (tab.3.31.) opada pri vremenima dužim od 100 s, što je posledica nereproduktivne redukcije kiseonika iz zadržanog rastvora. Za date eksperimentalne uslove rada (tab.3.31.), reproduktivnost opada i pri vremenima pauze manjim od 10 s, što se ne može uopštiti, jer je lošija reproduktivnost uzrokovana kratkim vremenima oksidacije ispitivanih elemenata. Reproductivnost pri kratkim vremenima pauze zavisi od trajanja elektrolize ili koncentracije ispitivanih elemenata.

Trajanje pauze nema značajnog uticaja na potencijal rastvaranja ispitivanih elemenata.

Vreme elektrolize, odnosno količina proteklog rastvora tokom elektrolize, ima najveći uticaj na osetljivost PSA u protočnoj tubularnoj ćeliji. Pri vremenima elektrolize do 180 s (sl.3.35.) vrednosti analitičkih signala kadmijuma i olova se povećavaju linearno sa povećanjem vremena elektrolize, dok se pri dužim vremenima elektrolize (sl.3.36.) uočava zakrivljenje funkcije. Zakrivljenje funkcije vrednosti analitičkog signala od vremena elektrolize, posledica je nepotpune oksidacije relativno velike količine izdvojenog depozita, usled smanjenog sadržaja kiseonika u zadržanom rastvoru nakon prekida protoka. Otežani uslovi oksidacije depozita uzrokuju i lošiju reproduktivnost određivanja (tab.3.32.).

Optimalna vremena elektrolize zavise od trajanja pauze nakon prekida protoka, a za vreme pauze od 40 s do 100 s, kreću se od 60 s do 180 s.

Pri dužim vremenima elektrolize i proticanju veće zapremine ispitivanog rastvora ( $V > 200 \text{ cm}^3$ ), PSA u tubularnoj protočnoj ćeliji sa kiseonikom kao oksidansom, može efikasno da se primeni i bez prekida protoka.

I pored značajnog uticaja vremena elektrolize na PSA u protočnoj tubularnoj ćeliji, analize se veoma reproduktivno mogu izvoditi i bez protoka, odnosno samo uz elektrolizu zadržanog rastvora nakon prekida protoka (tab.3.32.). PSA pri ovakvim eksperimentalnim uslovima, može se primeniti za određivanje sadržaja elemenata iznad  $50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , uz vremena pauze koja su veća od 60 s.

Vreme elektrolize nema uticaja na potencijal rastvaranja ispitivanih elemenata.

Protok ispitivanog rastvora u navedenom opsegu i uz primenu definisane protočne ćelije, nema uticaja na rezultate PSA u protočnoj tubularnoj ćeliji sa kiseonikom kao oksidansom.

Pri većim vrednostima protoka ispitivanih rastvora uočeno je opadanje reproduktivnosti određivanja, što je verovatno posledica mehaničkog oštećenja živine radne elektrode.

Najreproduktivniji rezultati dobijeni su pri protoku od  $13,2 \text{ cm}^3/\text{min}$ , tako da je ovaj protok primenjen u svim analizama u okviru ovog dela ispitivanja.

U ispitivanom opsegu protoka, nije uočen njegov uticaj na potencijal rastvaranja ispitivanih elemenata.

Pri optimalnim uslovima određivanja, utvrđena je linerna zavisnost analitičkih signala kadmijuma i olova ( $r > 0,99$ ), za opseg njihovih sadržaja koji obuhvata početnu vrednost i približno

desetostruko veću. Povećanje koncentracije ispitivanih elemenata van ovog opsega, uzrokuje zakrivljenje funkcije, što je posledica suviše velike količine izdvojenog depozita i otežanih uslova njegovog rastvaranja, usled prekida protoka i smanjenja sadržaja kiseonika u zadržanom rastvoru.

Pri određivanju sadržaja olova ispod  $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , obavezno se mora primeniti metoda kalibracione krive, zbog sadržaja olova u vodi i elektrolitu.

Potencijali rastvaranja kadmijuma i olova ne zavise od njihovog sadržaja u PSA sa protočnom tubularnom ćelijom.

Rezultati prikazani na sl 3.38. i u tabeli 3.36. ukazuju na značajan uticaj struje re-redukcije u protočnoj PSA sa prekidom protoka, u tubularnoj ćeliji. Vrednosti analitičkih signala ispitivanih elemenata eksponencijalno rastu sa povećanjem vrednosti struja re-redukcije, što je potvrđeno visokim koeficijentima korelacije. Relativno povećanje osetljivosti u odnosu na protočnu PSA u tubularnoj ćeliji sa prekidom protoka, definisano za sadržaj elemenata od  $50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  za kadmijum iznosi oko 8 puta, a za olovo oko 4 puta (tab.3.36.). Veća osetljivost pri određivanju kadmijuma ostvarena je zahvaljujući njegovoj manjoj plemenitosti i mogućnosti saopštavanja većih vrednosti struja re-redukcije. Reproductivnost određivanja opada sa povećanjem vrednosti struja re-redukcije. Veće vrednosti struja re-redukcije su u stanju duže vreme da se suprotstave oksidacionom dejstvu kiseonika, što usporava oksidaciju depozita, povećava osetljivost, ali smanjuje reproductivnost određivanja.

Vrednosti struje re-redukcije nemaju značajnog uticaja na potencijal rastvaranja ispitivanih elemenata. Ipak, u slučajevima saopštavanja većih vrednosti struja re-redukcije, koje su blizu "kritične" vrednosti, uočeno je pomeranje potencijala rastvaranja ispitivanih elemenata ka negativnijim vrednostima.

Upoređujući vrednosti analitičkih signala različitih modifikacija protočne PSA u tubularnoj ćeliji (tab.3.37.), uočava se najveća relativna osetljivost modifikacije koja se izvodi bez protoka rastvora, uz elektrolizu zadržanog rastvora u ćeliji i uz saopštavanje struje re-redukcije (tab.3.37.-"D").

Veća relativna osetljivost modifikacije PSA u tubularnoj ćeliji bez protoka, u odnosu na onu sa protokom, posledica je značajno većeg smanjenja sadržaja kiseonika u zadržanom rastvoru, jer je vreme pauze obuhvatalo i vreme elektrolize. Međutim, selektivnost analitičkih signala modifikacije bez protoka je značajno lošija od modifikacije sa protokom, što je posledica većeg "razvlačenja" potenciograma usled otežanih uslova oksidacije.

Primenom prekida protoka, u cilju redukcije kiseonika iz zadržanog rastvora, ostvareno je značajno povećanje osetljivosti PSA sa kiseonikom kao oksidansom u protočnoj tubularnoj ćeliji. Visoka osetljivost nove tehnike, omogućuje primenu protočnog tubularnog sistema u analizi rastvora relativno male zapremine, čak i u zapremini koja je jednaka zapremini protočnog sistema. Pored toga, primenom prekida protoka, značajno je skraćeno i vreme izvođenja analize.

Izvedena ispitivanja su pokazala da protok od  $10 \text{ cm}^3/\text{min}$  do  $60 \text{ cm}^3/\text{min}$  nema značajnog uticaja na rezultate nove protočne tehnike. Zahvaljujući tome, ova tehnika omogućuje veoma jednostavna konstrukciona rešenja automatskog sistema za kontinualni "monitoring" tragova metala.



### 3.2.4.7. Granica osetljivosti PSA u protočnoj tubularnoj ćeliji. Analiza realnog uzorka

Primenom prekida protoka u PSA sa protočnom tubularnom ćelijom sa kiseonikom kao oksidansom, ostvarena je granica osetljivosti određivanja kadmijuma od  $100 \text{ ng/dm}^3$ , uz vreme pauze od 100 s, vreme elektrolize od 600 s i protok  $Q = 13,2 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Diferencijalna osetljivost ove protočne tehnike, uz vreme elektrolize od 120 s i vreme pauze od 60 s, pri određivanju kadmijuma i olova iznosi oko  $0,009 \text{ s}/(\mu\text{g/dm}^3)$ .

Granica osetljivosti PSA u protočnoj tubularnoj ćeliji sa prekidom protoka i uz saopštavanje inverzne konstantne struje u analitičkom koraku, pri određivanju kadmijuma iznosi  $80 \text{ ng/dm}^3$ . Navedena granica osetljivosti je ostvarena uz protok rastvora od  $13,2 \text{ cm}^3/\text{min}$ , vreme elektrolize od 600 s i struju re-redukcije od  $25 \mu\text{A}$ .

Granica osetljivosti obe modifikacije PSA u protočnoj tubularnoj ćeliji je ostvarena uz reproduktivnost od oko 15%, izraženom kao koeficijent varijacije.

### *ANALIZA REALNOG UZORKA*

Kao i prethodne tri nove tehnike PSA sa kiseonikom kao oksidansom i ova poslednja sa prekidom protoka u tubularnoj protočnoj ćeliji, potvrđena je analizom česmenske vode upoređivanjem dobijenih rezultata sa rezultatima istog uzorka dobijenih primenom standardne PSA sa mehaničkom mešalicom i kiseonikom kao oksidansom.

U tabeli 3.38. prikazani su uporedni rezultati spomenute dve modifikacije. Primenom protočne PSA sa prekidom protoka, u tubularnoj ćeliji, sadržaj kadmijuma i olova određen je uz protok  $Q = 13,2 \text{ cm}^3/\text{min}$ , vreme elektrolize od  $t = 300 \text{ s}$  i vreme pauze nakon prekida protoka od  $t = 60 \text{ s}$ . Primenom standardne modifikacije PSA sa kiseonikom kao oksidansom, sadržaj ispitivanih elemenata određen je uz uobičajeno vreme elektrolize  $t = 720 \text{ s}$ . Sadržaji ispitivanih elemenata određeni su metodom dodatka standarda.

S obzirom na dobru reproduktivnost i mala relativna odstupanja rezultata analize česmenske vode dobijenih primenom protočne PSA u tubularnoj ćeliji sa prekidom protoka, u odnosu na rezultate standardne PSA sa kiseonikom kao oksidansom, može se zaključiti da se nova modifikacija protočne PSA u tubularnoj ćeliji, može uz visoku efikasnost i pouzdanost primeniti za analizu tragova metala.

Tabela 3.38.

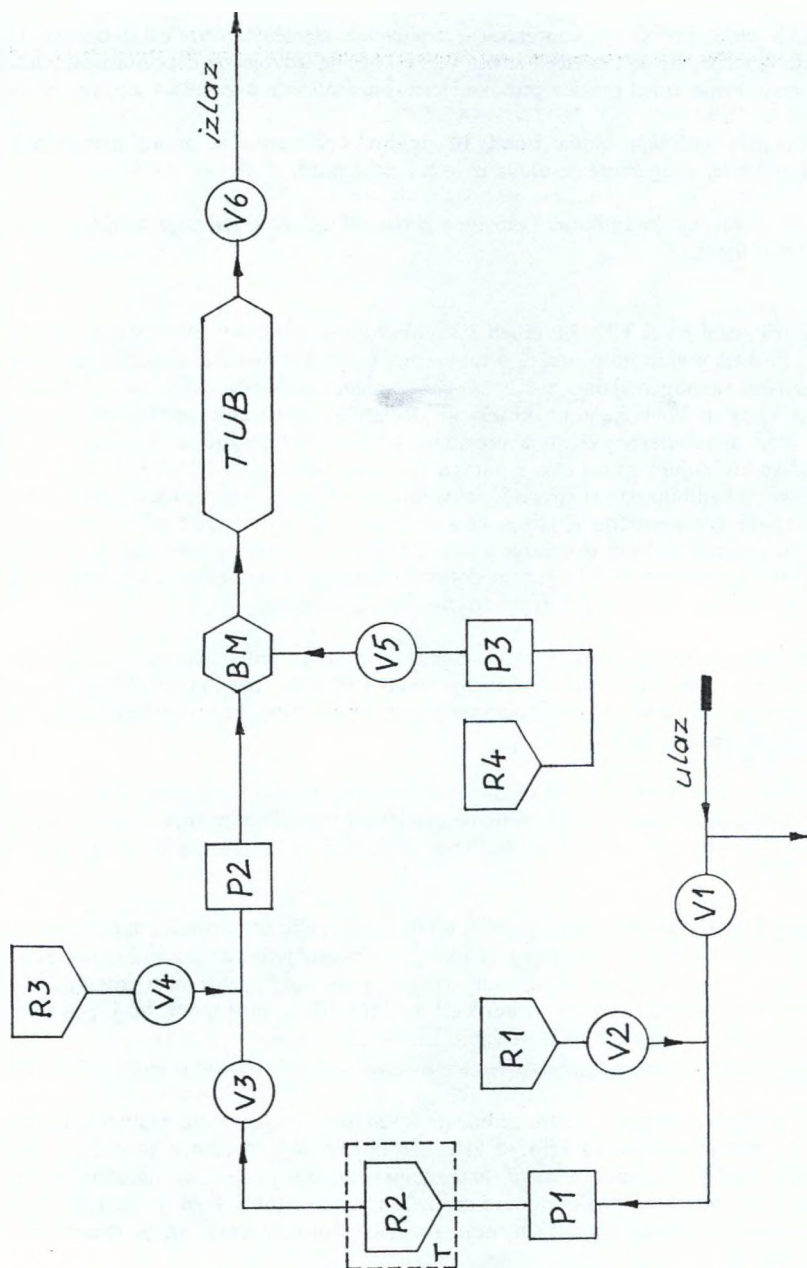
Sadržaji kadmijuma i olova u česmenskoj vodi  
 određeni primenom standardne PSA i protočne PSA  
 sa prekidom protoka u tubularnoj ćeliji.  
 Reproductivnost i relativno odstupanje ( $\delta\bar{x}$ )  
 rezultata dve modifikacije PSA.

elemenat	$C_M (\mu\text{g}/\text{dm}^3)$		$K_v (\%)$		$\delta\bar{x} (\%)$
	PSA	PSA-QT	PSA	PSA-QT	
Cd	1,8	2,1	5,5	6,1	15,4
Pb	18,7	19,8	4,6	5,8	5,7

PSA-QT — protočna PSA u tubularnoj ćeliji, uz prekid protoka

Ovaj zaključak je veoma značajan s obzirom na mogućnost ugradnje tubularne ćelije u automatski sistem za kontinualni monitoring teških metala u vodotokovima, i drugim protočnim sistemima.

Idejno rešenje automatskog sistema za protočnu potenciometrijsku striping analizu prikazano je na sl.3.39. Važno je istaći da sistem može funkcionisati i bez pumpi, uz protok rastvora slobodnim padom, s obzirom da je utvrđeno da protok ispitivanog rastvora praktično nema uticaja na protočnu PSA sa prekidom protoka.



Slika 3.39. Idejno rešenje automatskog sistema za kontinualnu PSA teških metala u vodama

P — pumpa;  
V — ventil;  
BM — blok za mešanje;  
T — termostat;

R1 — rezervoar bidestilovane vode;  
R2 — rezervoar uzorka;  
R3 — rezervoar rastvora živa(II) jona  
R4 — rezervoar standardnih rastvora  
TUB — tubularna ćelija

## ZAKLJUČAK

1. Razvojem novih tehnika, odnosno metoda PSA sa kiseonikom kao oksidansom, značajno je povećana osetljivost određivanja ove tehnike. Ostvarena je granica osetljivosti od  $50 \text{ ng/dm}^3$ , uz reproduktivnost i selektivnost osnovne modifikacije PSA.
2. Zahvaljujući visokoj osetljivosti novih tehnika PSA, značajno je skraćeno vreme izvođenja analiza.
3. Teorijski izvedene funkcionalne zavisnosti procesa u PSA sa kiseonikom kao oksidansom, uz visok stepen korelativnosti su potvrđene eksperimentalnim rezultatima i u njenim novim modifikacijama.
4. Tačnost novih tehnika PSA, potvrđena je dobrim slaganjem rezultata analiza realnih uzoraka sa rezultatima uporednih analiza izvedenim primenom osnovne modifikacije PSA, kao referentne metode. Prosečna vrednost relativnog odstupanja rezultata sadržaja olova je iznosila 5%, a kadmijuma 10%, za sadržaje olova od oko  $20 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$  i sadržaje kadmijuma od oko  $2,5 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ .
5. Povećanje osetljivosti PSA sa kiseonikom kao oksidansom, ostvareno je definisanim smanjenjem njegovog sadržaja deaeracijom ili redukcijom na radnoj elektrodi (elektroda-ma), kao i saopštavanjem konstantne inverzne struje tokom analitičkog koraka, u cilju ostvarenja re-redukcije analita.
6. Pri primeni standardne elektrohemijske ćelije sa mehaničkim mešanjem rastvora, osetljivost PSA je povećana na dva načina: kratkotrajnom definisanom deaeracijom ispitivanog rastvora i saopštavanjem konstantne inverzne struje.

Primenom delimične deaeracije ostvarena je granica osetljivosti od  $50 \text{ ng/dm}^3$ , uz vreme deaeracije od 15 s i vreme elektrolize od 600 s. Granica osetljivosti je ostvarena uz reproduktivnost određivanja od oko 15%, izraženu kao koeficijent varijacije.

Saopštavanjem konstantne inverzne struje tokom analitičkog koraka PSA, ostvarena je granica osetljivosti od  $60 \text{ ng/dm}^3$ , uz struju re-redukcije od  $3,5 \text{ } \mu\text{A}$  i vreme elektrolize 720 s. Granica osetljivosti je ostvarena uz koeficijent varijacije od 15%.

7. Povećanje osetljivosti PSA u tankoslojnoj protočnoj ćeliji sopstvene konstrukcije, ostvareno je prekidom protoka i umirenjem ispitivanog rastvora pre analitičkog koraka. Na taj način je, u veoma maloj zapremini zadržanog rastvora u protočnoj ćeliji, omogućena efikasna redukcija kiseonika na radnoj elektrodi, i time smanjena brzina oksidacije depozita.

Primenom prekida protoka i saopštavanjem konstantne inverzne struje tokom analitičkog koraka, osetljivost PSA u protočnoj tankoslojnoj ćeliji je još više povećana. Ostvarena je granica osetljivosti od  $60 \text{ ng/dm}^3$ , u ćeliji zapremine  $90 \text{ mm}^3$ , uz protok  $0,25 \text{ cm}^3/\text{min}$ , vreme elektrolize 660 s, vreme pauze od 80 s i struju re-redukcije od  $1,2 \text{ } \mu\text{A}$ . Granica osetljivosti je određena uz reproduktivnost od oko 17%, izraženu kao koeficijent varijacije.



Ista vrednost granice osetljivosti, uz približno istu reproduktivnost, ostvarena je i primenom druge radne elektrode velike površine, kojoj je potencijal elektrolize bio saopštavan 60 s od ukupno 80 s koliko je trajala faza umirenja rastvora, u cilju efikasnije redukcije kiseonika iz male zapremine zadržanog rastvora.

8. Konstruisana je protočna tubularna elektrohemijaska ćelija u cilju ispitivanja i definisanja uslova kontinualnog monitoringa teških metala u vodotokovima, primenom PSA sa kiseonikom kao oksidansom.

Osetljivost PSA u ovim hidrodinamičkim uslovima povećana je primenom prekida protoka i saopštavanjem inverzne struje tokom analitičkog koraka. Primenom prekida protoka ostvarena je granica osetljivosti od  $100 \text{ ng/dm}^3$ , uz vreme pauze od 100 s, vreme elektrolize od 600 s i protok od  $13,2 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

Primenom prekida protoka i saopštavanjem konstantne inverzne struje u analitičkom koraku ostvarena je granica osetljivosti od  $80 \text{ ng/dm}^3$ , uz vreme pauze od 80 s, vreme elektrolize od 600 s, struju re-redukcije od  $25 \mu\text{A}$  i protok od  $13,2 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Granica osetljivosti je u oba slučaja određena uz koeficijent varijacije od oko 15%.

# L I T E R A T U R A

1. Dulka, J.J., Risby, T.H., *Anal. Chem.*, 48 (1976) 640 A
2. Environmental Health, Criteria 58, Selenium, World Health Organization, Geneva, 1987.
3. Wang, J., "Stripping Analysis", VCH Publishers, Inc. Deerfield Beach, Florida, 1985.
4. Meites, L., *Anal. Chem.*, 27 (1955) 416
5. Bock, R., "A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry", International Textbook Company, Edinburgh, 1979.
6. Koch, G.O., Koch-Dedic, A.G., "Handbuch Der Spurenanalyse", Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg-New York, 1964.
7. Gorsuch, T.T., "The Destruction of Organic Matter", Pergamon Press, 1970.
8. Jagner, D., Graneli, A., *Anal. Chim. Acta*, 83 (1976) 19
9. Vydra, F., Štulík, K., Julakova, E., "Electrochemical Stripping Analysis, Elis Horwood, Chichester, 1976.
10. Suturović, Z., Magistarski rad, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1985.
11. Aplikacija "PAR", D-2, 10 M, 12/80-MG. 1976, 118, 212.
12. Andrews, R.W., Larochelle, J.H., Johnson, D.C., *Anal. Chem.*, 48 (1976) 212
13. Jagner, D., Josefson, M., Arén, K., *Anal. Chim. Acta*, 141, (1982) 147
14. Luong, L., Vydra, F., *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 40 (1975) 2961
15. Sipos, L., Nürnberg, J.W., Valenta, P., Branica, M., *Anal. Chim. Acta*, 115 (1980) 25
16. Andrews, R.W., *Anal. Chim. Acta*, 119 (1980) 47
17. Brainina, Kh.Z., Talanta, 18 (1971) 513
18. Shain, I., Perone, S., *Anal. Chem.*, 33 (1961) 325
19. Florence, T.M., *J. Electroanal. Chem.*, 97 (1979) 219
20. Propst, R.C., *Anal. Chem.*, 49 (1977) 1199
21. Eskilsson, H., Haraldsson, C., *Anal. Chim. Acta*, 198 (1987) 231
22. Christensen, J.K., Kryger, L., Mortensen, J., Rasmussen, J., *Anal. Chim. Acta*, 121 (1980) 71
23. Henze, G., Monks, P., Tölg, G., Umland, F., Wessling, E.Z., *Anal. Chem.*, 295 (1965) 1
24. Adeloju, S.B., Bond, A.M., Hughes, H.C., *Anal. Chim. Acta*, 148 (1983) 59
25. Jarzabek, G., Kublik, Z., *Anal. Chim. Acta*, 143 (1982) 121
26. Trojánek, A., Opekar, F., *Anal. Chim. Acta*, 126 (1981) 15
27. Christensen, J.K., Kryger, L., *Anal. Chim. Acta*, 118 (1980) 53
28. Young, C.G., Laitinen, H.A., *Anal. Chem.*, 44 (1972) 457
29. Brainina, Kh.Z., Roizenblat, E.M., *Zh. Analit. Khim.*, 18, (1963) 1392
30. Bilewicz, R., Kublik, Z., *Anal. Chim. Acta*, 123 (1981) 201
31. Stock, J.T., Larson, R.E., *Anal. Chim. Acta*, 138 (1982) 371
32. Smyth, M.R., Osteryoung, J.G., *Anal. Chem.*, 49 (1977) 2310
33. Forsman, U., *J. Electroanal. Chem.*, 152 (1983) 241
34. Davidson, I.E., Smyth, W.F., *Anal. Chim. Acta*, 147 (1983) 53
35. Webber, A., Osteryoung, J., *Anal. Chim. Acta*, 157 (1984) 17
36. Wang, J., Pregledni rad, "International Laboratory", oktobar, (1985)
37. Kolpin, C.F., Swofford, H.S., *Anal. Chem.*, 50 (1978) 916
38. Wang, J., Lou, D.B., Farias, A.M., Mahmoud, J.S., *Anal. Chem.* 57 (1985) 158
39. Stara, V., Kopanica, M., *Anal. Chim. Acta*, 159 (1984) 105
40. Weber, A., Shah, M., Osteryoung, J., *Anal. Chim. Acta*, 154 (1983) 105
41. Kalvoda, R., *Anal. Chim. Acta*, 138 (1982) 11
42. Wang, J., Freiha, B.A., *J. Electroanal. Chem.*, 151 (1983) 273
43. Jarbawi, T.B., Heineman, W.R., *Anal. Chim. Acta*, 135 (1982) 359
44. Chaney, E.N., Baldwin, R.P., *Anal. Chem.*, 54 (1982) 2556
45. Wang, J., Freiha, B.A., *Anal. Chim. Acta*, 154 (1983) 87

46. Braun, A., Metzger, M., *Z. Anal. Chem.*, 318 (1984) 321
47. Meyer, A., Neeb, R., *Z. Anal. Chem.*, 315 (1983) 118
48. Lam, N.K., Kalvoda, R., Kopanica, M., *Anal. Chim. Acta*, 154, (1983) 79
49. Van Den Berg, C.M.G., Huang, Z.Q., *Anal. Chem.*, 56 (1984) 2383
50. Van Den Berg, C.M.G., Huang, Z.Q., *J. Electroanal. Chem.*, 177 (1984) 269
51. Wang, J., Freiha, B.A., *Anal. Chem.*, 56 (1984) 849
52. Wang, J., Green, B., Morgan, C., *Anal. Chim. Acta*, 158 (1984) 15
53. Price, J.F., Baldwin, R.P., *Anal. Chem.*, 52 (1980) 1940
54. Izutsu, J., Nakamura, T., Takizawa, R., Hanawa, H., *Anal. Chim. Acta*, 149 (1983) 147
55. Milner, G.W.C., "The Principles and Applications of Polarography and other Electroanalytical Processes, Longmans, Green and Co., London - New York - Toronto, 1957.
56. Bard, A.J., Parsons, R., Jordan, J., "Standard Potentials in Aqueous Solution", Marcel Dekker, Inc., New York - Basel, 1985.
57. Lingane, J.J., "Electroanalytical Chemistry", Interscience Publishers Inc., New York, 1958.
58. Meites, L., *J. Electroanal. Chem.*, 7 (1964) 337
59. Shain, I., Lewinson, J., *Anal. Chem.*, 33 (1961) 187
60. Galus, Z., "Teoretičeskie osnovi elektrohimičeskogo analiza", Mir, Moskva, 1974.
61. Marjanović, N., Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1979.
62. Randles, J.E.B., *Trans. Faraday Soc.*, 43 (1947) 11
63. Sevcik, A., *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 13 (1948) 349
64. Nicholson, R.S., Shain, I., *Anal. Chem.*, 36 (1964) 706
65. Reinmuth, W.H., *Anal. Chem.*, 33 (1961) 185
66. De Vries, W.T., Van Dalen, E., *J. Electroanal. Chem.*, 8 (1964) 366
67. De Vries, W.T., *J. Electroanal. Chem.*, 9 (1965) 448
68. Roe, D.K., Toni, J.E.A., *Anal. Chem.*, 37 (1965) 1503
69. Antropov, L., "Theoretical Electrochemistry", Mir Publishers, Moskva, 1977.
70. Albery, J., "Elektrode Kinetics", Clarendon Press, Oxford, 1975.
71. Lund, W., Onshus, D., *Anal. Chim. Acta*, 86 (1976) 109
72. Valenta, P., Mart, L., Rutzel, H., *J. Electroanal. Chem.*, 82 (1977) 327
73. Florence, T.M., *Anal. Chim. Acta*, 119 (1980) 217
74. Nürnberg, H.W., Valenta, P., Mart, L., Raspor, B., Sipos, L., *Z. Anal. Chem.*, 282 (1976) 357
75. Aplikacija "PAR", P-2, 10M. 6/84-MAX.
76. Copeland, T.R., Christie, J.H., Osteryoung, R.A., Skogerboe, R.K., *Anal. Chem.*, 45 (1973) 2171
77. Christie, J.H., Osteryoung, R.A., *Anal. Chem.*, 48 (1976) 869
78. Eisner, U., Turner, J.A., Osteryoung, R.A., *Anal. Chem.*, 48 (1976) 1608
79. Aplikacija "PAR", S-7, 5M, 9/84-BR.
80. Vydra, F., Štulíková, M., Peták, P., *J. Electroanal. Chem.*, 40 (1972) 99
81. Luong, L., Vydra, F., *J. Electroanal. Chem.*, 50 (1974) 379
82. Blustein, H., Bond, A.M., *Anal. Chem.*, 46 (1974) 1531
83. Underkofler, W.L., Shain, J., *Anal. Chem.*, 37 (1965) 218
84. Batley, G.E., Florence, T.M., *J. Electroanal. Chem.*, 55 (1974) 23
85. Wang, J., Dewald, H.D., *Anal. Chem.*, 56 (1984) 156
86. Wang, J., Ariel, M., *J. Electroanal. Chem.*, 85 (1977) 289
87. Brown, S.D., Kowalski, B.R., *Anal. Chim. Acta*, 107 (1979) 13
88. Sipos, L., Kozar, S., Kontušić, I., Branica, M., *J. Electroanal. Chem.*, 87 (1978) 347
89. Wang, J., Ariel, M., *Anal. Chim. Acta*, 128 (1981) 147
90. Kryger, L., Jagner, D., *Anal. Chim. Acta* 78 (1975) 251
91. Wang, J., Greene, B., *Anal. Chim. Acta*, 144 (1982) 137

92. Turner, J.A., Eisner, U., Osteryoung, R.A., *Anal.Chim.Acta*, 90 (1977) 25
93. Kryger, L., Jagner, D., *Anal.Chim.Acta*, 80 (1975) 255
94. Johnson, D.C., Allen, R.E., *Talanta*, 20 (1973) 305
95. Laser, D., Ariel, K., *J.Electroanal.Chem.*, 49 (1974) 123
96. Kiekens, P., Verbeeck, R.M.H., Donche, H., Temmerman, E., *Anal.Chim.Acta*, 127 (1981) 251
97. Jagner, D., Graneli, A., *Anal.Chim.Acta*, 83 (1976) 19
98. Jagner, D., Arwn, K., *Anal.Chim.Acta*, 100 (1978) 375
99. Jagner, D., Danielsson, L., Arwn, K., *Anal.Chim.Acta*, 106 (1979) 15
100. Wahdat, F., Neeb, R., Z., *Anal.Chem.*, 316 (1983) 770
101. Jagner, D., Westerlund, S., *Anal.Chim.Acta*, 117 (1980) 198
102. Jagner, D., Arwn, K., *Anal.Chim.Acta*, 107 (1979) 29
103. Mannino, S., *Analyst*, 107 (1982) 1466
104. Mannino, S., *Analyst*, 108 (1983) 1257
105. Mannino, S., Bianco, M., *J.Micronutr.Anal.*, 1 (1985) 47
106. Labor, C., Lamberts, L., *Anal.Chim.Acta*, 132 (1981) 23
107. Jagner, D., *Anal.Chim.Acta*, 105 (1979) 33
108. Jagner, D., Arwn, K., *Anal.Chim.Acta*, 117 (1980) 165
109. Jagner, D., Josefson, M., Westerlund, S., *Anal.Chim.Acta*, 129 (1981) 153
110. Jagner, D., *Anal.Chem.*, 51 (1979) 342
111. Marjanović, N., Jankovič, I., "Instrumentalne metode analize", Tehnološki fakultet, Novi Sad, Zavod za izdavanje udžbenika, Novi Sad, 1983.
112. Anderson, L., Jagner, D., Josefson, M., *Anal.Chem.*, 54 (1982) 1371
113. Jagner, D., Josefson, M., Arwn, K., *Anal.Chim.Acta*, 141 (1982) 147
114. Jagner, D., Arwn, K., *Anal.Chim.Acta*, 141 (1982) 157
115. Renman, L., Jagner, D., Berglund, R., *Anal.Chim.Acta*, 188 (1986) 137
116. Huiliang, H., Hua, C., Jagner, D., Renman, L., *Anal. Chim. Acta*, 208 (1988) 237
117. Wang, E., Sun, W., Yang, Y., *Anal.Chem.*, 56 (1984) 1903
118. Jagner, D., *Analyst*, 107 (1982) 593
119. Chau, T.C., Li, D.Y., Wu, Y.L., *Talanta*, 29 (1982) 1083
120. Hussam, A., Coetzee, J.F., *Anal.Chem.*, 57 (1985) 581
121. Mortensen, J., Ouziel, E., Skov, H.J., Kryger, L., *Anal. Chim. Acta*, 112 (1979) 297
122. Skov, H.J., Kryger, L., *Anal.Chim.Acta*, 122 (1980) 179
123. Mortensen, J., Britz, D., *Anal.Chim.Acta*, 131 (1981) 159
124. Kryger, L., *Anal.Chim.Acta*, 133 (1981) 591
125. Graneli, A., Jagner, D., Josefson, M., *Anal.Chem.*, 52 (1980) 2220
126. Kryger, L., *Anal.Chim.Acta*, 120 (1980) 19
127. Christensen, J.K., Keiding, K., Kryger, L., Rasmussen, J., Skov, H.J., *Anal.Chem.*, 53 (1981) 1847
128. Coetzee, J.F., Hussam, A., Petrick, T.R., *Anal.Chem.*, 55 (1983) 120
129. Schulze, G., Frenzel, W., *Z.Anal.Chem.*, 316 (1983) 26
130. Mannino, S., *Analyst*, 109 (1984) 905
131. Frenzel, W., Bratter, P., *Anal.Chim.Acta*, 179 (1986) 389
132. Almestrand, L., Jagner, D., Renman, L., *Talanta*, 33 (1986) 991
133. Kemula, W., Strojek, J.W., *J.Electroanal.Chem.*, 12 (1966) 1
134. Brainina, Kh.Z., Vdovina, V.M., *Zavodsk.Lab.*, 38 (1972) 1043
135. Vydra, F., Luong, L., *Electroanal.Chem. and Interf. Electrochem.*, 54 (1974) 447
136. Luong, L., Vydra, F., *Coll.Czech.Chem.Comm.*, 40 (1975) 1490
137. Suturović, Z., Marjanović, N., Jankovič, I., *Žito-hleb*, 17 (1990) 17
138. Adam, J., *Talanta*, 29 (1982) 939
139. Bjelica, L., *Doktorska disertacija, PMF - Institut za hemiju, Novi Sad, 1979.*



140. Desimoni, E., Palmisano, F., Sabbatini, L., *Anal. Chem.*, 52 (1980) 1889
141. Sipos, L., Valenta, P., Ntrnberg, H.W., Branica, M., *J. Electroanal. Chem.*, 77 (1977) 263
142. Ariel, M., Eisner, V., Gottesfeld, J., *J. Electroanal. Chem.* 7 (1964) 307
143. Gottesfeld, J., Ariel, M., *J. Electroanal. Chem.*, 9 (1965) 112
144. Wang, J., Freiha, B.A., *Anal. Chem.*, 55 (1983) 1285
145. Shuman, M.S., Woodward, G.P., *Anal. Chem.*, 48 (1976) 1979
146. Rodgers, R.S., Meites, L., *J. Electroanal. Chem.*, 125 (1981) 167
147. Roston, D.A., Brooks, E.E., Heineman, W.R., *Anal. Chem.*, 51 (1979) 1728
148. Wise, J.A., Roston, D.A., Heineman, W.R., *Anal. Chim. Acta*, 154 (1983) 95
149. Copeland, T.R., Osteryoung, R.A., Skogerboe, R.K., *Anal. Chem.*, 46 (1974) 2093
150. Suturović, Z., Marjanović, N., Janković, I., 5. "YUSAC", Ohrid, BE 27, (1988)
151. Abdullah, M.I., Berg, B.R., Klimek, R., *Anal. Chim. Acta*, 84 (1976) 307
152. Lazar, B., Nishri, A., Ben-Yaakov, S., *J. Electroanal. Chem.*, 125 (1981) 295
153. Stojek, Z., Kublik, Z., *J. Electroanal. Chem.*, 105 (1979) 247
154. Florence, T.M., Farrar, Y.J., *J. Electroanal. Chem.*, 51 (1974) 191
155. Nghi, T.V., Vydra, F., *J. Electroanal. Chem.*, 71 (1976) 325
156. Bonelli, J.E., Taylor, H.E., Skogerboe, R.K., *Anal. Chim. Acta*, 118 (1980) 243
157. Florence, T.M., *J. Electroanal. Chem.*, 49 (1974) 255
158. Wang, J., Dewald, H.D., *Anal. Chem.*, 55 (1983) 933
159. Bond, A.M., Grabaric, B.S., *Anal. Chem.*, 48 (1976) 1624
160. Ciszewski, A., Lukaszewski, Z., *Anal. Chim. Acta*, 146 (1983) 51
161. Sagberg, P., Lund, W., *Talanta*, 29 (1982) 457
162. Revenda, J., *Collect. Czech. Commun.*, 6 (1934) 453
163. Frankenthal, R., Shain, I., *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 2969
164. Ross, J.W., De Mars, R.D., Shain, I., *Anal. Chem.*, 28 (1956) 1768
165. Kemula, W., Kublik, Z., *Anal. Chim. Acta*, 18 (1958) 104
166. Bonelli, J.E., Taylor, H., Skogerboe, R.K., *Anal. Chem.*, 51 (1979) 2412
167. Aplikacija "PAR", T-2/79
168. Osteryoung, R.A., Christie, J.H., *Anal. Chem.*, 46 (1974) 351
169. Florence, T.M., *J. Electroanal. Chem.*, 27 (1970) 273
170. Lund, W., Salberg, M., *Anal. Chim. Acta*, 76 (1975) 131
171. Manning, D.L., Mamantov, G., *J. Electroanal. Chem.*, 7 (1964) 102
172. Gustavsson, I., Lundstrom, K., *Talanta*, 30 (1983) 959
173. Matson, W.R., Roe, D.K., Carrit, D.E., *Anal. Chem.*, 37 (1965) 1594
174. Adams, R.N., "Electrochemistry at Solid Electrodes", Dekker, New York, 1969.
175. Roizenblat, E.M., Brainina, Kh.Z., *Zavodsk. Lab.*, 32 (1966) 1450
176. Jacobs, E.S., *Anal. Chem.*, 35 (1963) 2112
177. Adams, R.N., *Anal. Chem.*, 30 (1958) 1576
178. Dieker, J.W., Van Der Linden, W.E., Poppe, H., *Talanta*, 25 (1978) 151
179. Van Der Linden, W.E., Dieker, J.W., *Anal. Chim. Acta*, 119 (1980) 1
180. Blaedel, W.J., Wang, J., *Anal. Chem.*, 51 (1979) 1724
181. Wang, J., *Electrochimica Acta*, 26 (1981) 1721
182. Cushman, M.R., Bennet, B.G., Anderson, C.W., *Anal. Chim. Acta*, 130 (1981) 323
183. Edmonds, T.E., Guoliang Ji., *Anal. Chim. Acta*, 151 (1983) 99
184. Golas, J., Osteryoung, J., *Anal. Chim. Acta*, 181 (1986) 211
185. Schulze, G., Frenzel, W., *Anal. Chim. Acta*, 159 (1984) 95
186. Golas, J., Osteryoung, J., *Anal. Chim. Acta*, 186 (1986) 1
187. Yamada, S., Sato, H., *Nature*, 193 (1962) 261
188. Monien, H., Specker, H., Zinke, K., *Z. Anal. Chem.*, 225 (1967) 342
189. Suturović, Z., Marjanović, N., Janković, I., *J. Serb. Chem. Soc.*, 57(3) (1992) 187



190. Suturović, Z., nepublikovan rad

191. Gross, M., Jordan, J., Pure and Appl. Chem., 56(8) (1984) 1095

192. Pravilnik o količinama pesticida i drugih otrovnih materija, hormona, antibiotika i mikotoksina, koji se mogu nalaziti u životnim namirnicama, Sl. list SFRJ, 59 1634, (1983)

193. Doerffel, K., "Statistik in Der Analytischen Chemie", Veb Deutscher Verlag ftr Grundstoffindustrie, Leipzig, 1966.

